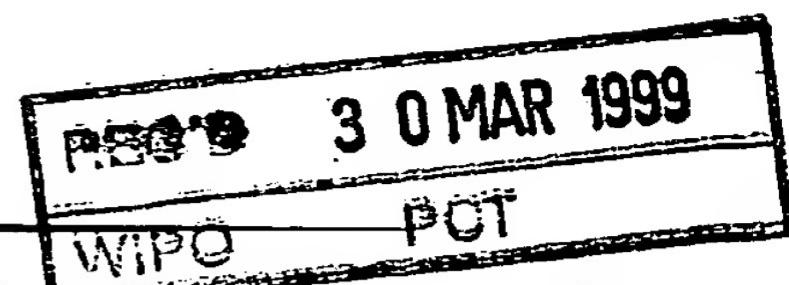




9/424-16  
PCT/FR 99/00542



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 14 JAN. 1999

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE'.

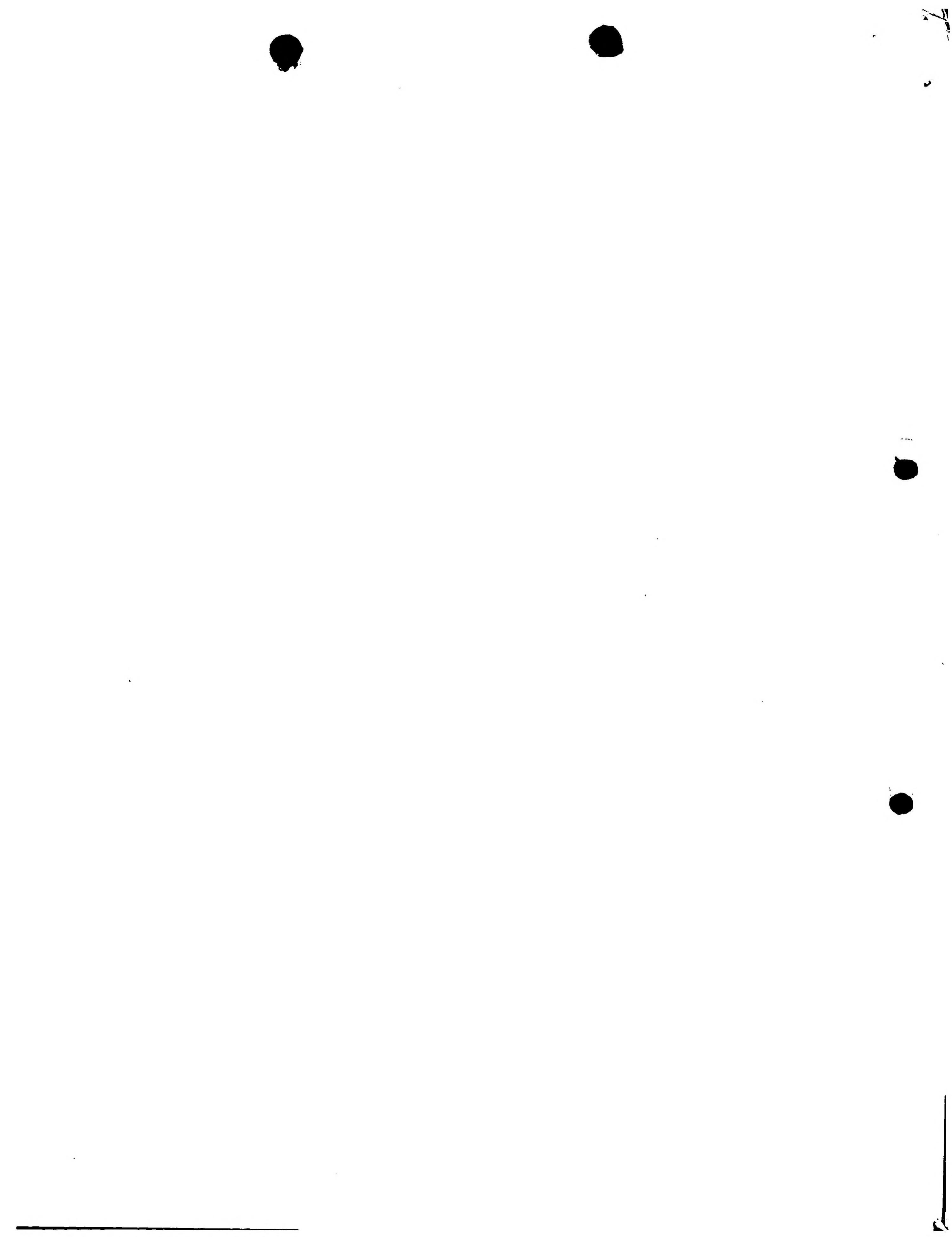
Martine PLANCHE

### PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30





INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa  
N° 55.1328

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

20 MAR 1998

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 03453

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

20 MARS 1998

### 2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

- brevet d'invention  demande divisionnaire  
 certificat d'utilité  transformation d'une demande de brevet européen



Établissement du rapport de recherche

différé  immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

oui  non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et procédé teinture mettant en œuvre cette composition

### 3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

Forme juridique

L'ORBAL

S. A.

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

Pays

1 RUE ROYALE  
75008 PARIS

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

### 4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

oui

non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

### 5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

requise pour la 1ère fois

requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

### 6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

### 7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

### 8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

L. MISZPUTEN

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI



## DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

OA98052/SG

## BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

## DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 03453

## TITRE DE L'INVENTION :

**Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition**

## LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

**L'OREAL**

## DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**LANG Gérard**  
51 B : rue Robert Thomas  
95390 SAINT PRIX

**COTTERET Jean**  
13 rue du Pré Rousselin  
78480 VERNEUIL SUR SEINE

**MAUBRU Mireille**  
7 avenue d'Epremesnil  
78400 CHATOU

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

26 NOVEMBRE 1998 - SOPHIE GOULARD

## **DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS**

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

## COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation, au moins un dérivé de l'amino-3 pyridine à titre de colorant direct, et au moins un méta-aminophénol substitué à titre de coupleur, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

10

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylenediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

25 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

Il est également connu que pour faire encore varier les nuances obtenues et leur donner des reflets, on peut utiliser, en association avec les précurseurs de 30 colorants d'oxydation et les coupleurs, des colorants directs, c'est à dire des substances colorées qui apportent une coloration en l'absence d'agent oxydant.

Ces colorants directs appartiennent pour leur très grande majorité à la famille des composés nitrés de la série benzénique et ont l'inconvénient, lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions tinctoriales, de conduire à des colorations présentant une ténacité insuffisante, en particulier vis-à-vis des shampooings.

5

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

10

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

15

Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet FR-A-2 285 851, des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant l'association d'une base d'oxydation benzénique, d'un colorant direct de la famille des 3-amino pyridines et d'un méta-aminophénol non substitué à titre de coupleur. Cependant les colorations obtenues en mettant en œuvre de telles compositions ne sont pas entièrement satisfaisantes, notamment du point de vue de leur chromaticité et de leur ténacité.

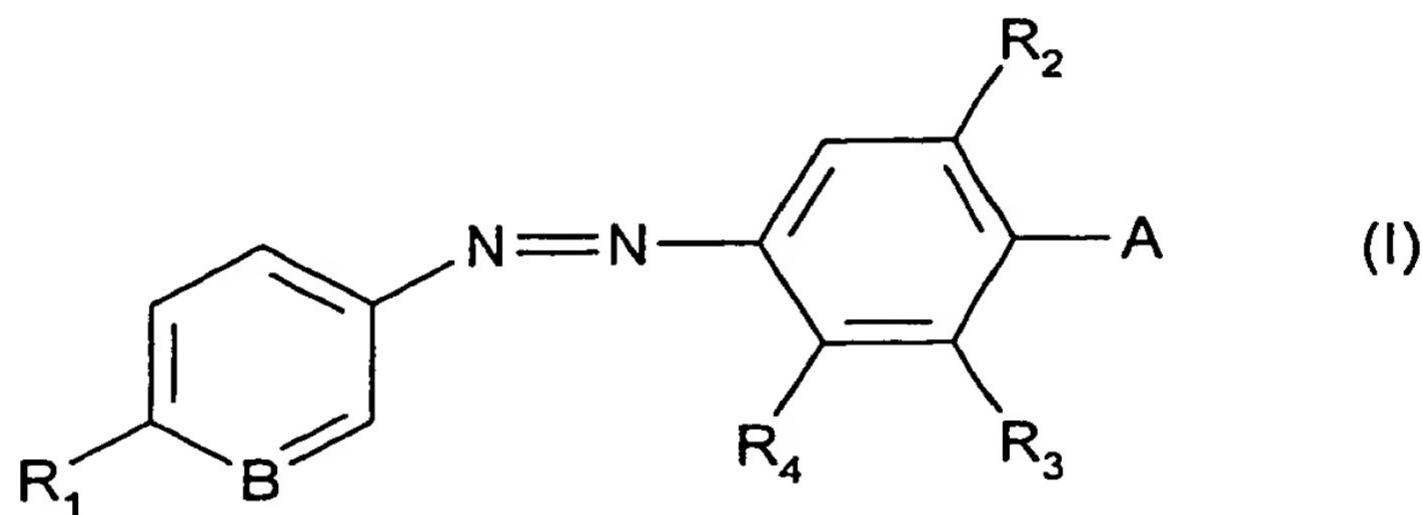
25

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes et chromatiques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au moins une base d'oxydation, au moins un dérivé de 3-amino pyridine convenablement sélectionné à titre de colorant direct, et au moins un dérivé de méta-aminophénol convenablement sélectionné.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

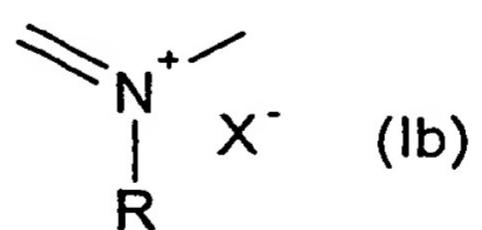
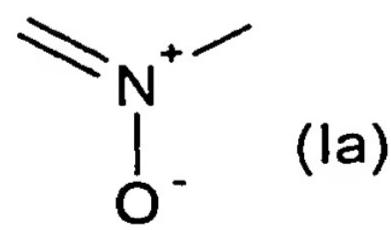
- au moins une base d'oxydation,
- à titre de colorant direct, au moins un dérivé de 3-amino pyridine choisi parmi les composés de formule (I) suivante :



dans laquelle :

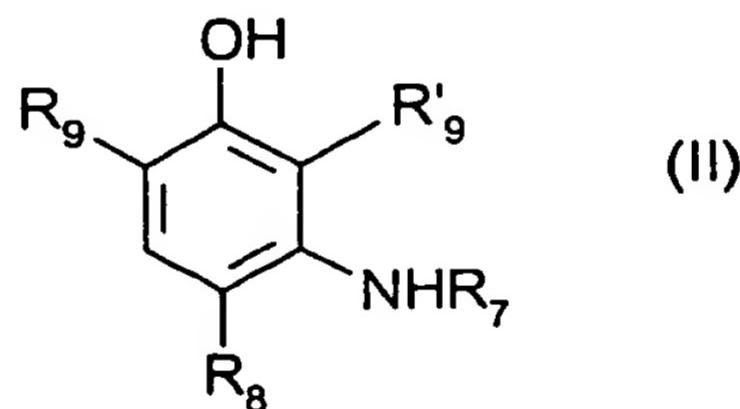
15

- B représente un groupement de formules (Ia) ou (Ib) suivantes :



- 20 - R représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le chlore, le brome ou le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- 25 - R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le chlore, le brome ou le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, nitro, amino ou acyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino ;

- R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène ou bien R<sub>4</sub> et R<sub>3</sub> forment un cycle insaturé à 6 chaînons portant un substituant hydroxyle chélaté avec un des atomes d'azote de la double liaison azoïque :
- A représente un reste -NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub> dans lequel R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène, 5 un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un cycle phényle ou un radical -CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>Na ;
- X<sup>-</sup> représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi 10 un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate, et
- au moins un coupleur choisi parmi les dérivés de méta-aminophénol de formule 15 (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



- dans laquelle :
- R<sub>7</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, 20 monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ou monoaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - R<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,
  - R<sub>9</sub> et R'<sub>9</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou 25 d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou polyhydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ; étant entendu qu'au moins un des radicaux R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R'<sub>9</sub> est différent d'un atome d'hydrogène.

La composition tinctoriale conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes, chromatiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux. Ces propriétés sont particulièrement remarquables en ce qui concerne la chromaticité.

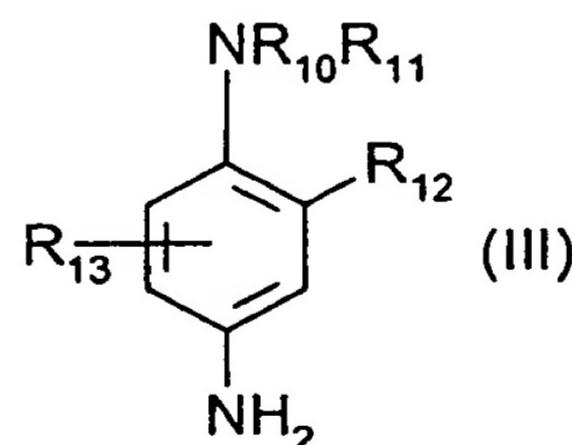
L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition tinctoriale.

10

La nature de la ou des bases d'oxydation utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi n'est pas critique. Elles peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

15

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les composition tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (III) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



20

dans laquelle :

- R<sub>10</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté, phényle ou

25

4'-aminophényle ;

- R<sub>11</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté ;

- $R_{12}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ ,
- 5 -  $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

Parmi les groupements azotés de la formule (III) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino, trialkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

10

Parmi les paraphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine,

15 la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl

20 paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl

paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)

25 paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

30 Parmi les paraphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine,

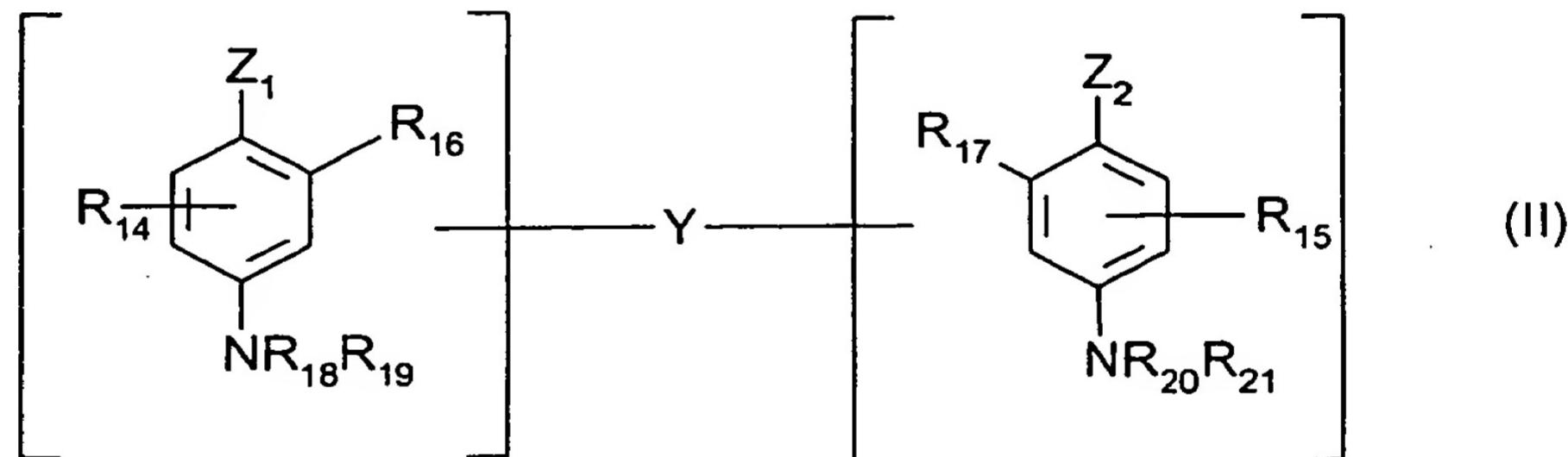
la 2- $\beta$ -hydroxyéthyloxy paraphénylenediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylenediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylenediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylenediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylenediamine, la 2-chloro paraphénylenediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthyloxy paraphénylenediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

10

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

15



dans laquelle :

- Z<sub>1</sub> et Z<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou -NH<sub>2</sub>

20 pouvant être substitué par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou par un bras de liaison Y ;

- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

25

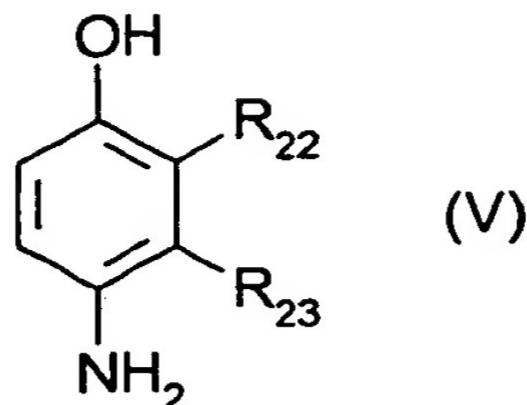
- $R_{14}$  et  $R_{15}$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou un bras de liaison Y ;
  - $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- 5 étant entendu que les composés de formule (IV) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

Parmi les groupements azotés de la formule (IV) ci-dessus, on peut citer  
10 notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino, trialkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol,  
15 la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-  
aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-  
20 dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bases doubles de formule (IV), le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-  
25 3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

-  $R_{22}$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcooxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

5 ou hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

-  $R_{23}$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcooxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_{22}$  et  $R_{23}$  représente un atome

10 d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (V) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, 15 le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les 20 compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les 25 compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino

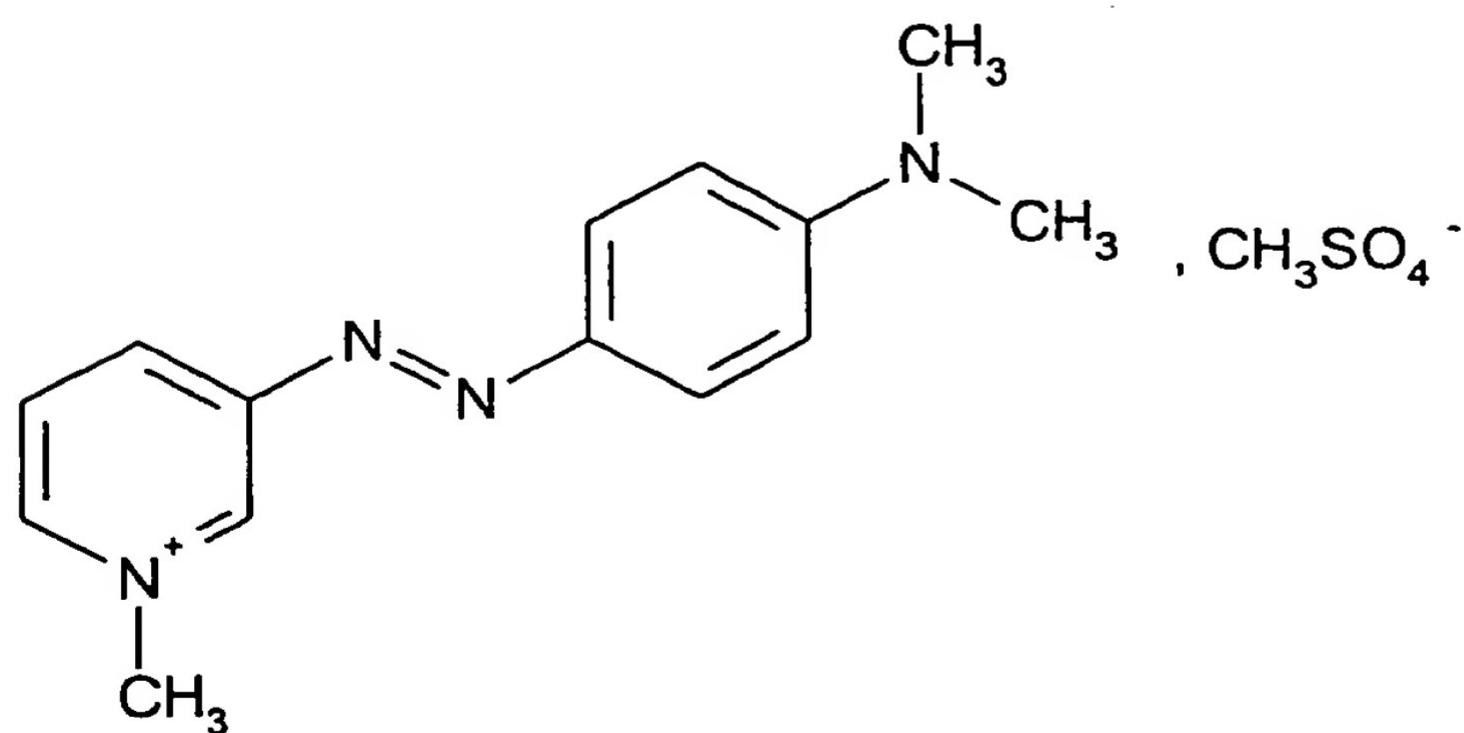
1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole,  
 5 le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino  
 10 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

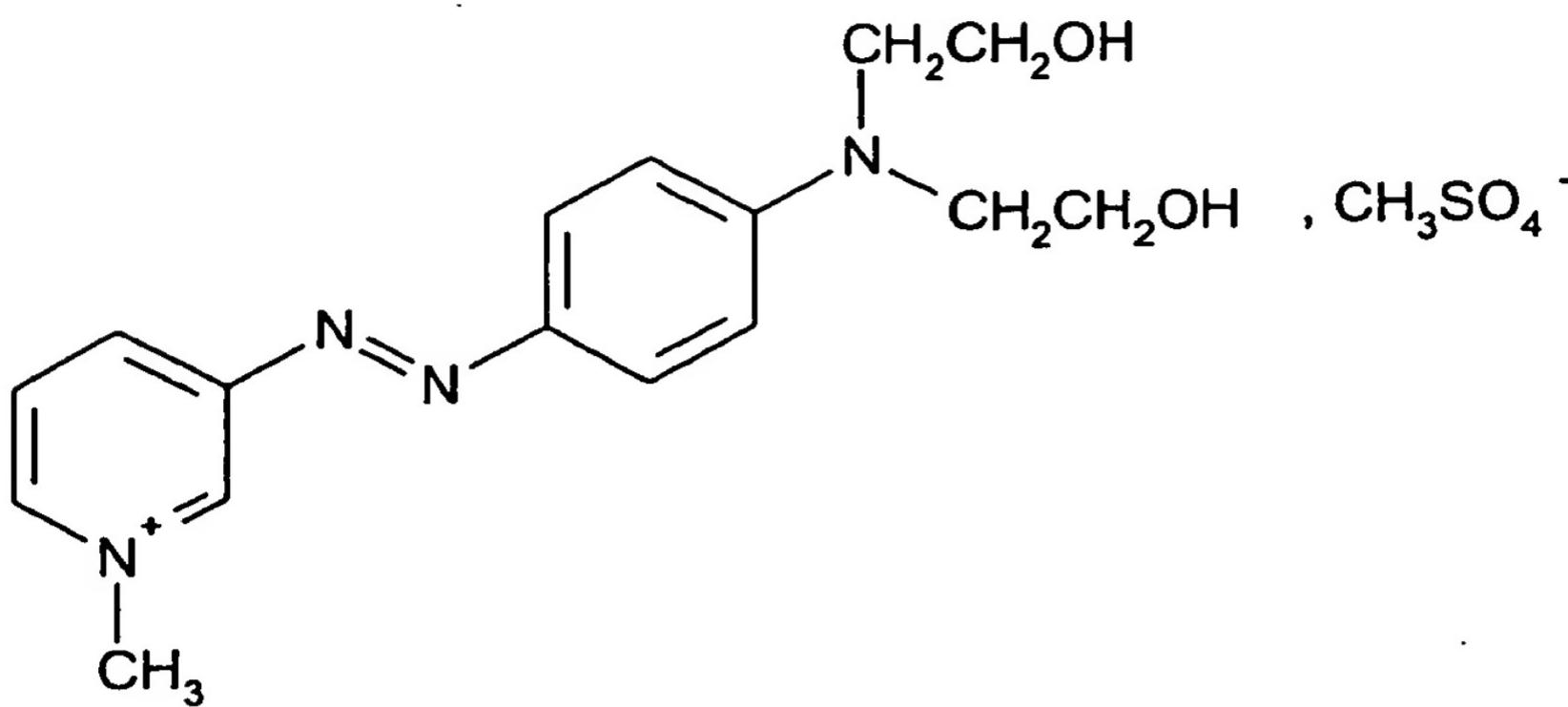
15

Le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) conformes à l'invention sont de préférence choisis parmi :

20 - le méthosulfate de diméthylamino-4' benzène azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :

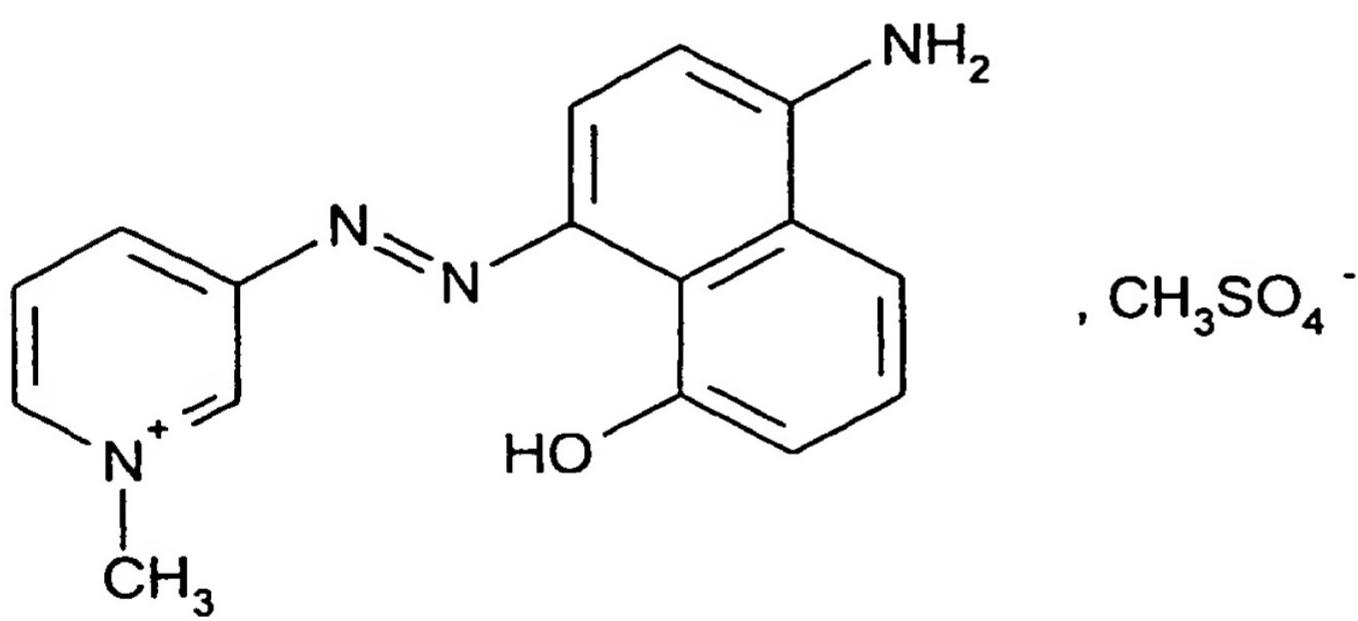


- le méthosulfate de bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :

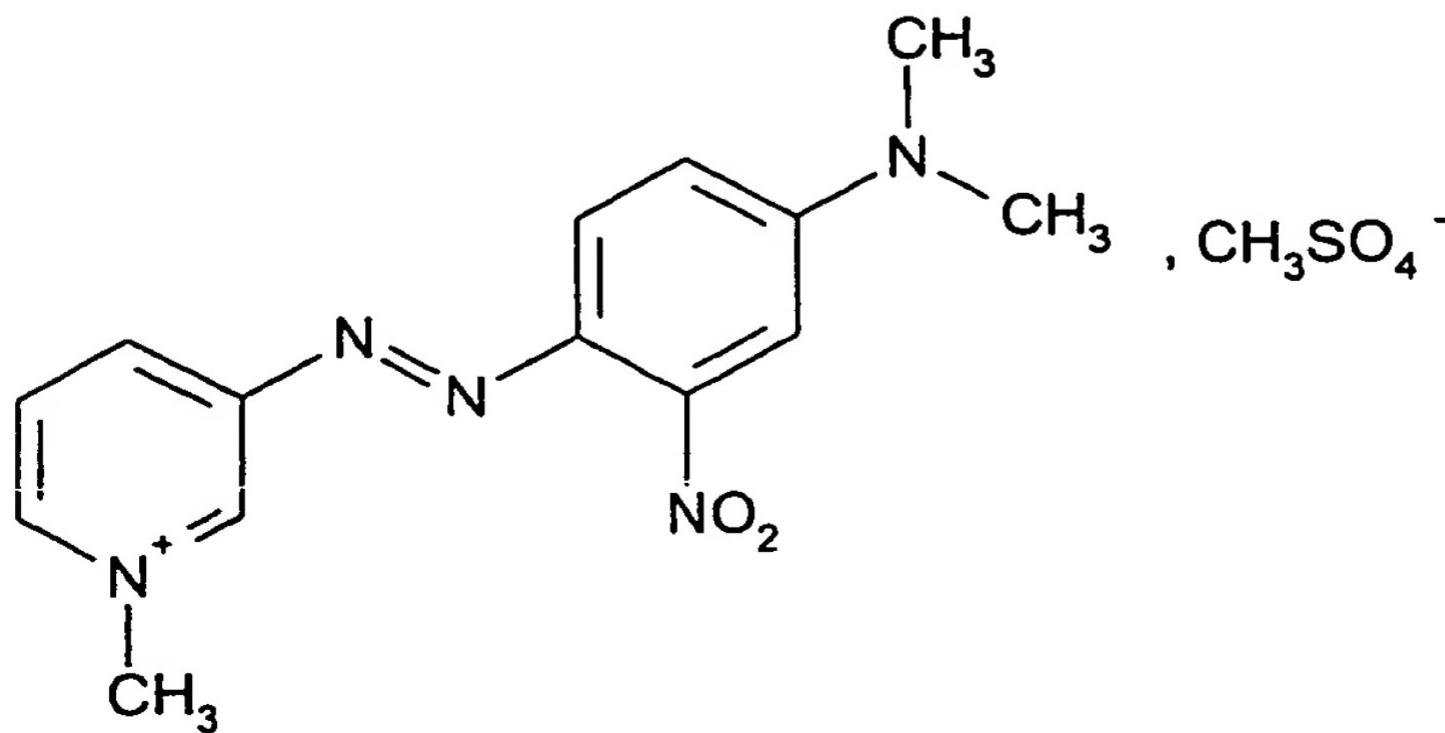


5

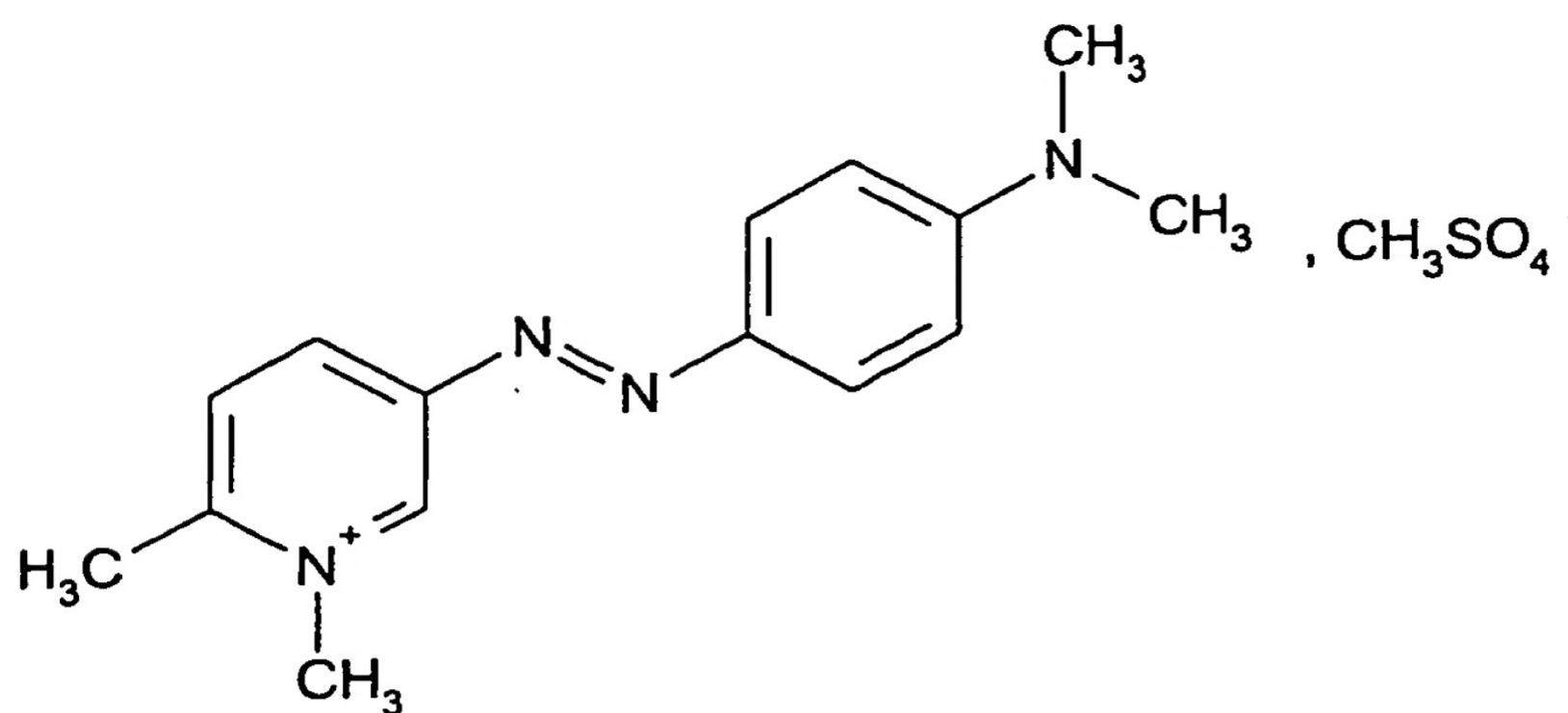
- le méthosulfate d'amino-4'-hydroxy-8'-naphthalène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



10 - le méthosulfate de diméthylamino-4'-nitro-2'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :

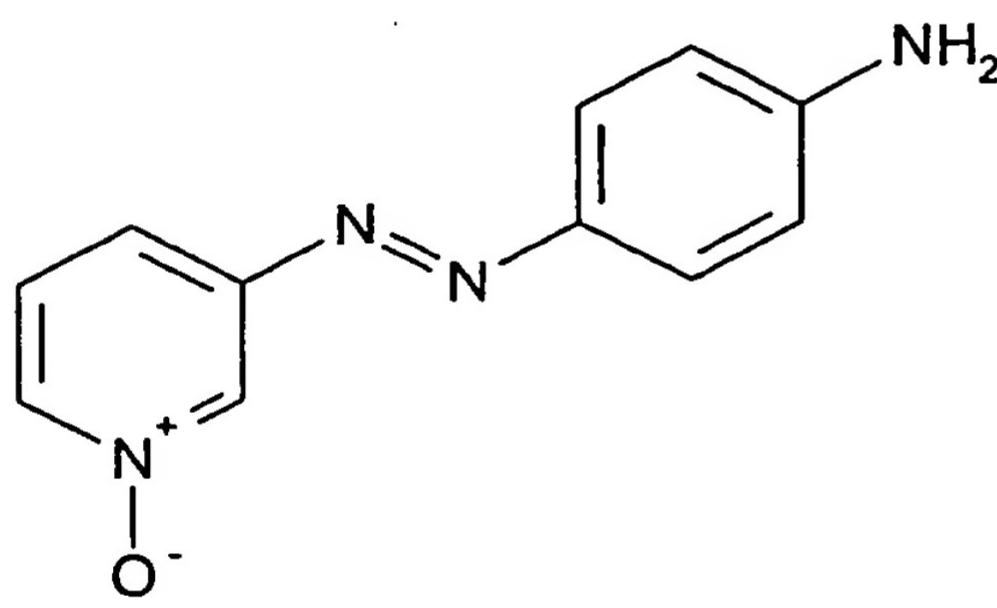


- le méthosulfate de diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-diméthyl-1,6-pyridinium  
de formule :

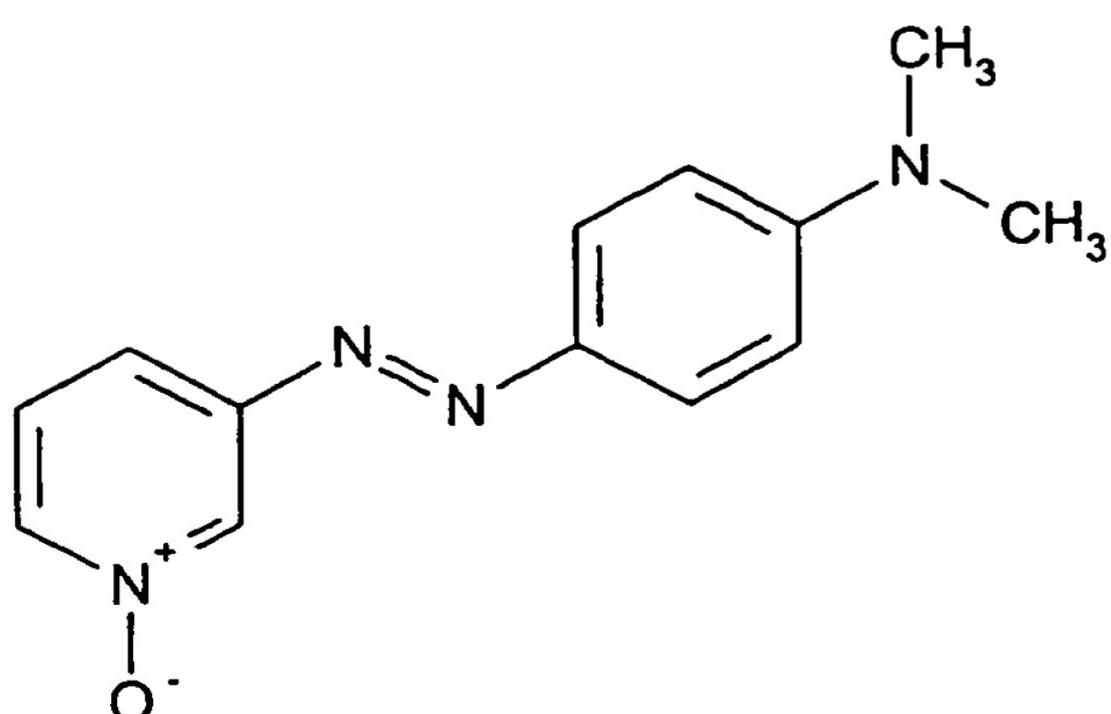


5

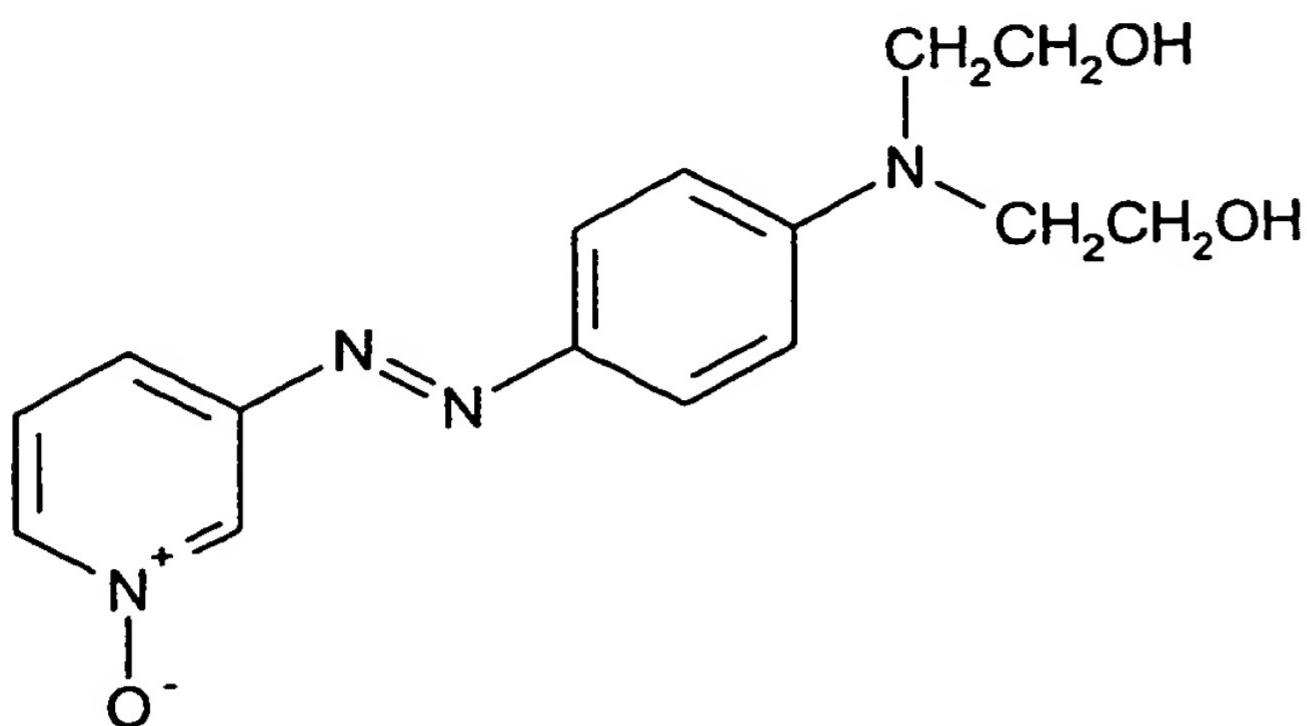
- l'amino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de formule :



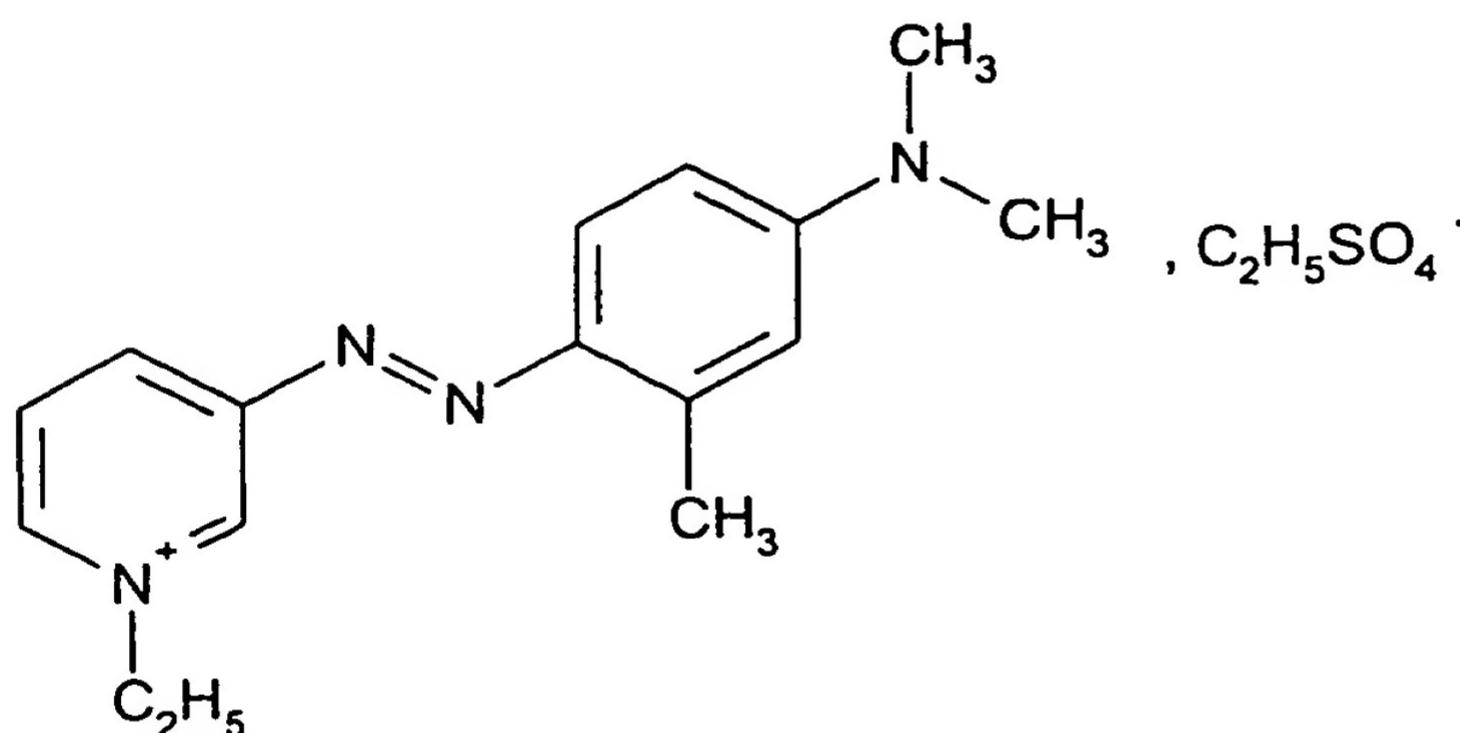
10 - la diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de formule :



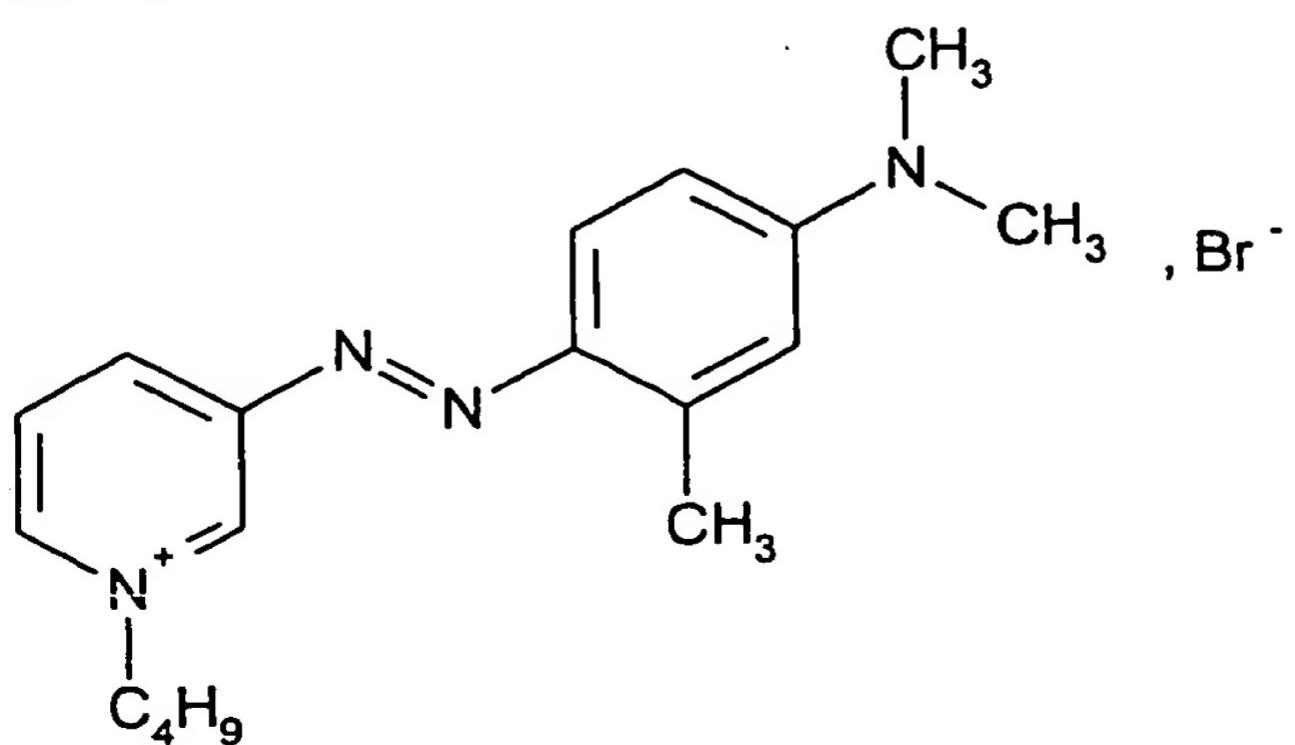
- la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de formule :



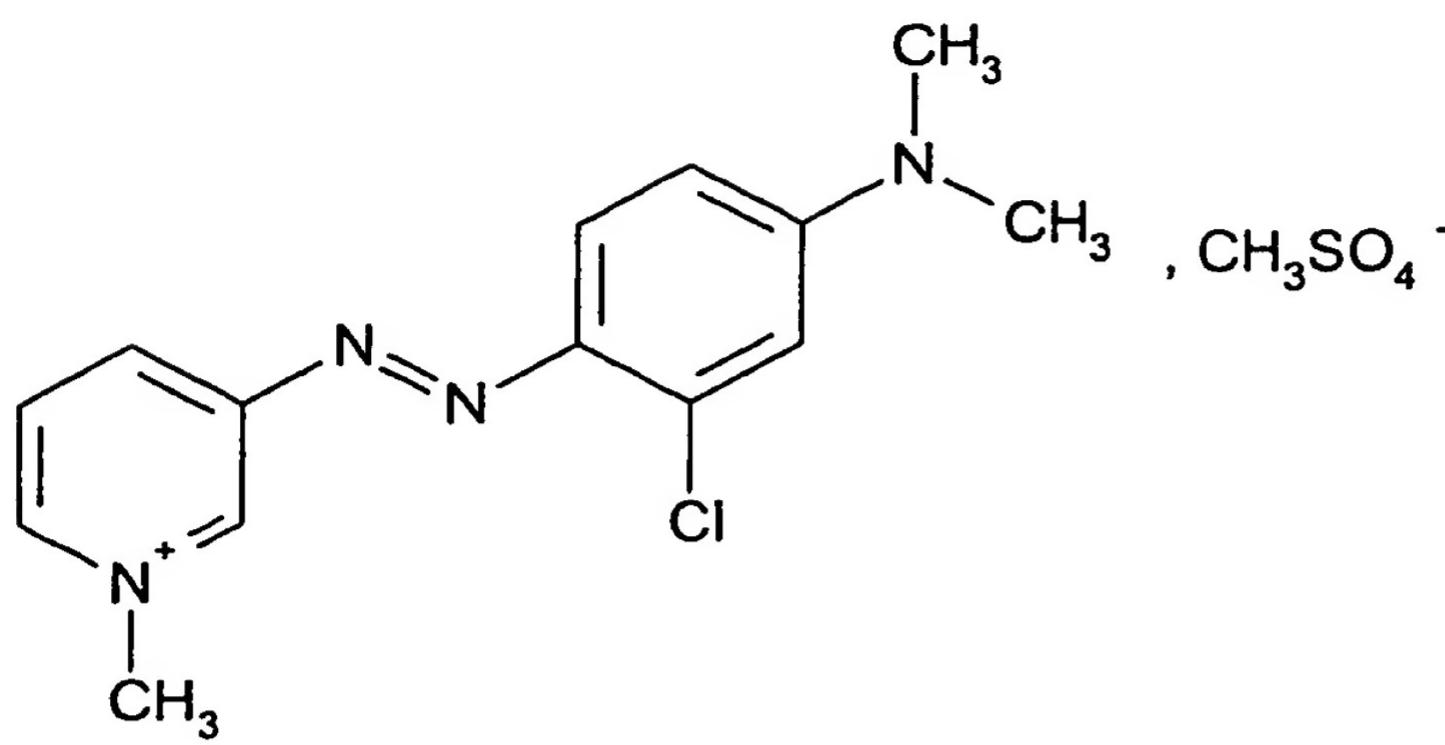
5 - l'éthosulfate de diméthylamino-4'-méthyl-2'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium de formule :



10 - le bromure de diméthylamino-4'-méthyl-2'-benzène-azo-1' : 3-butyl-1-pyridinium de formule :

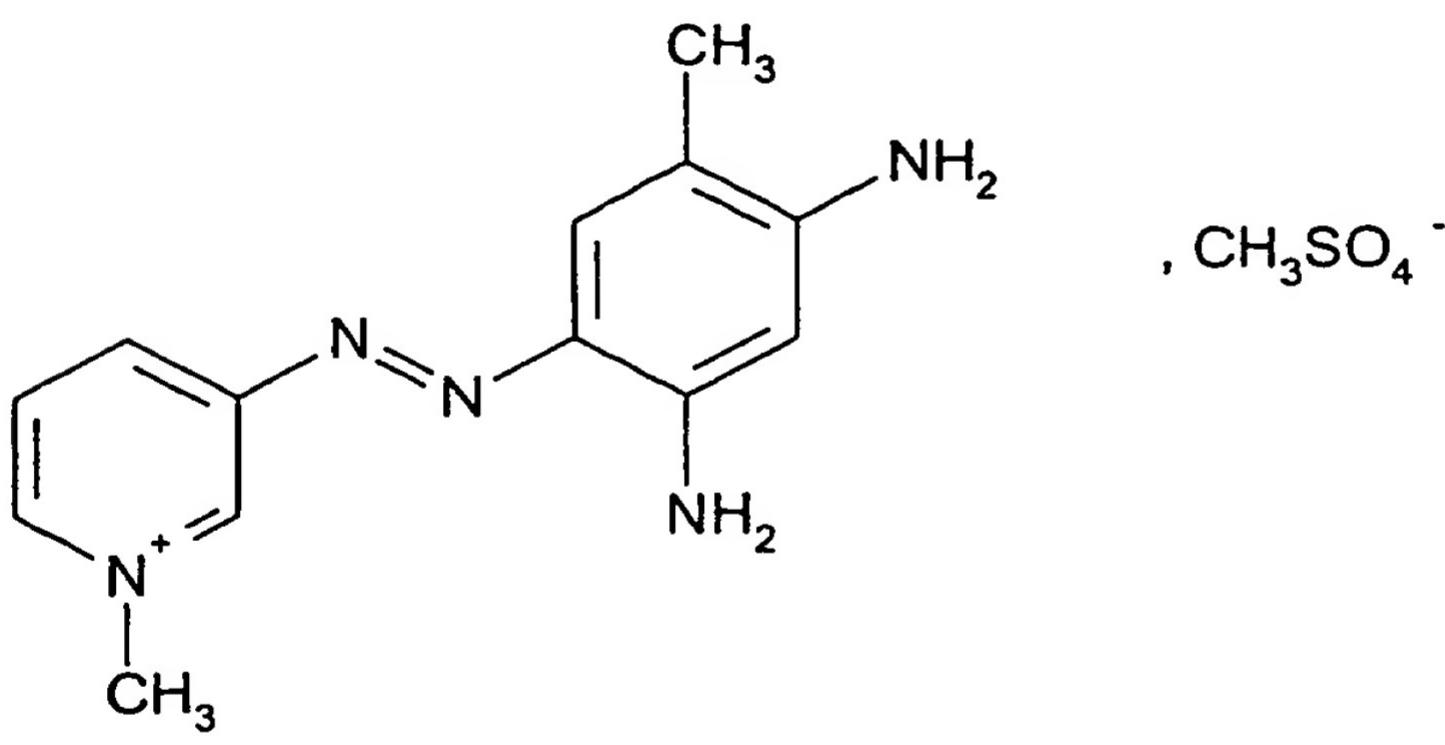


- le méthosulfate de diméthylamino-4'-chloro-2'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :

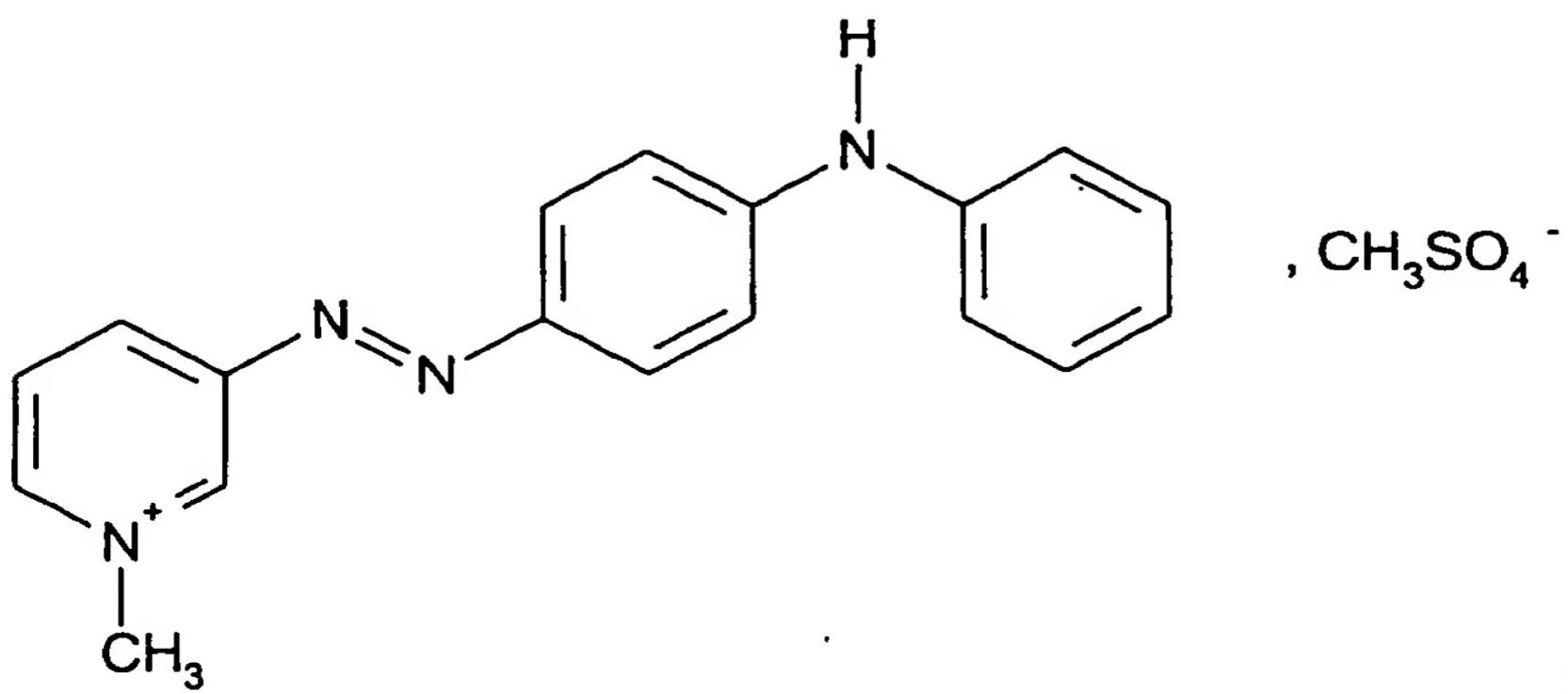


5

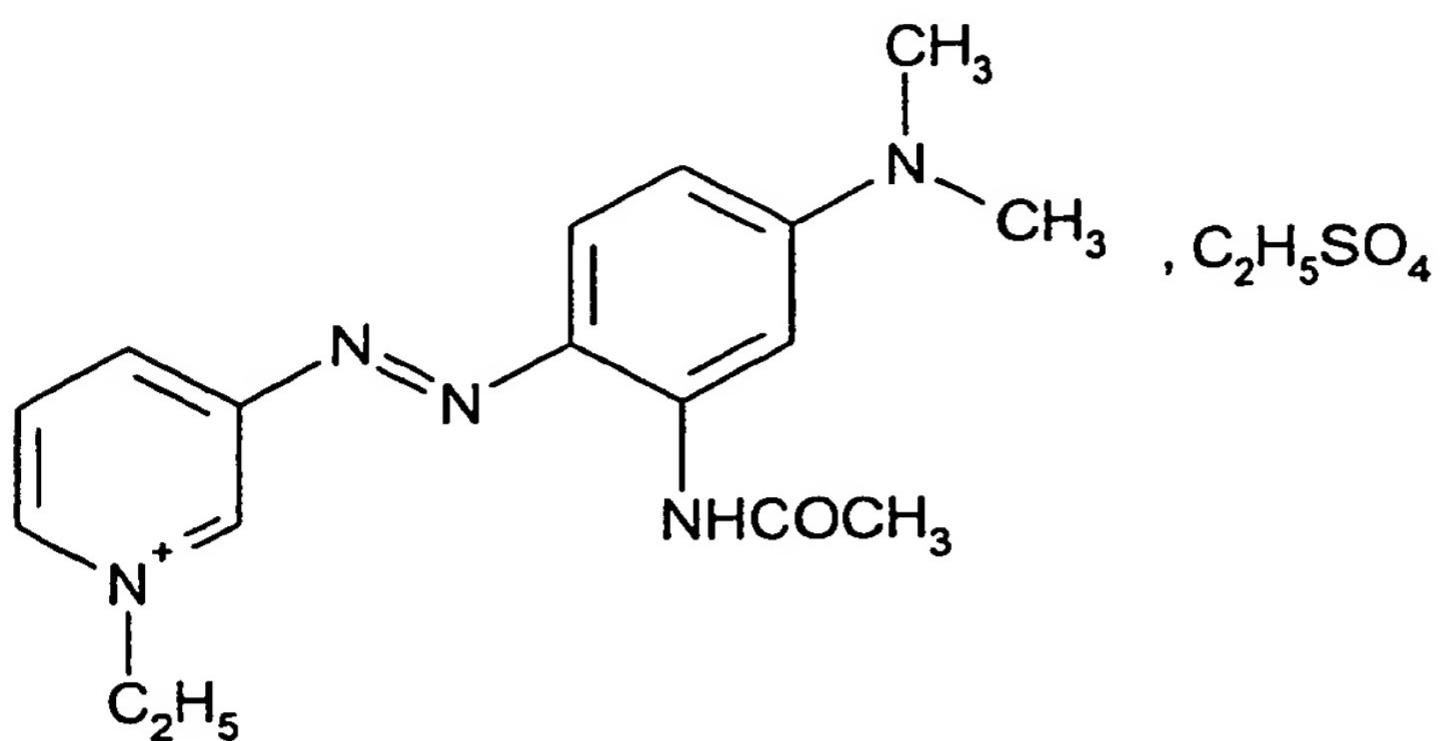
- le méthosulfate de diamino-2',4'-méthyl-5'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1 pyridinium de formule :



10 - le méthosulfate de phénylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :

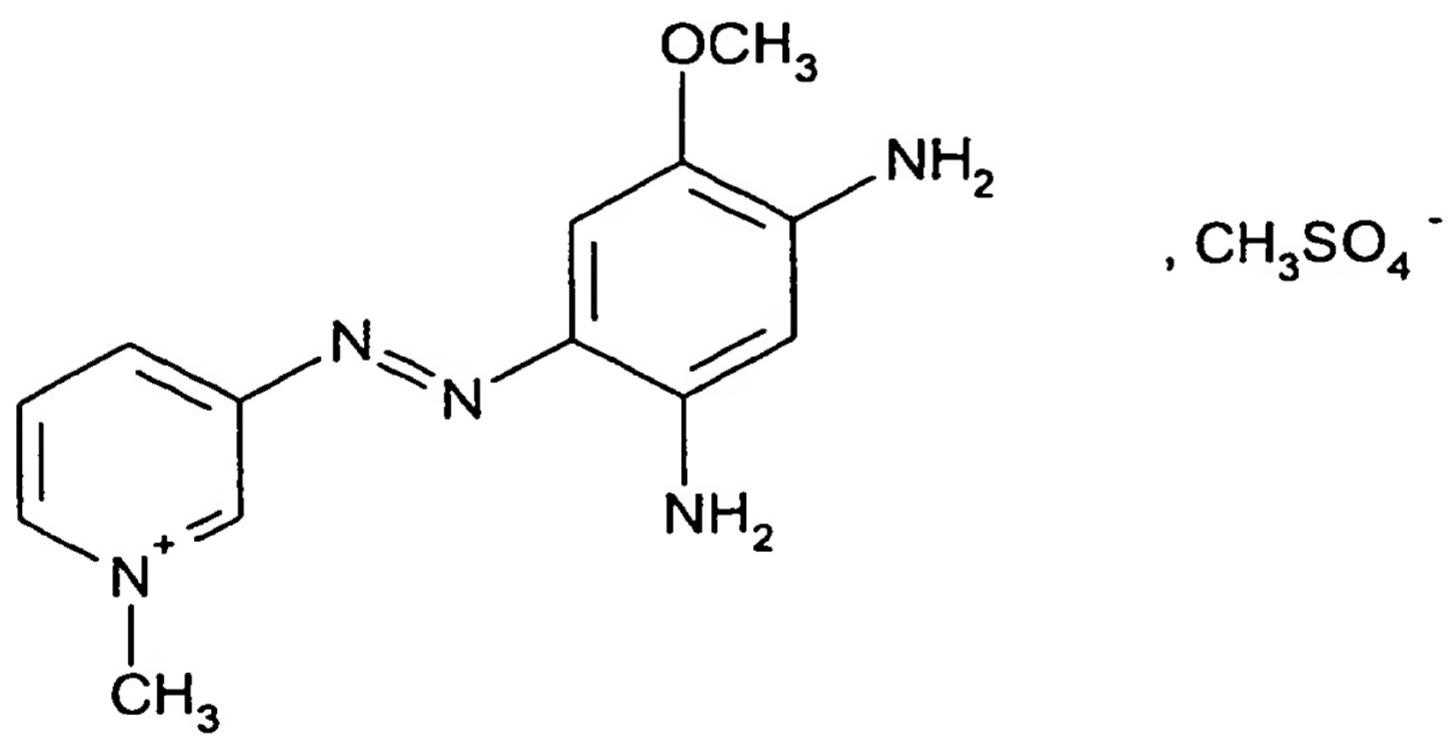


- l'éthosulfate d'acétylamino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium de formule :

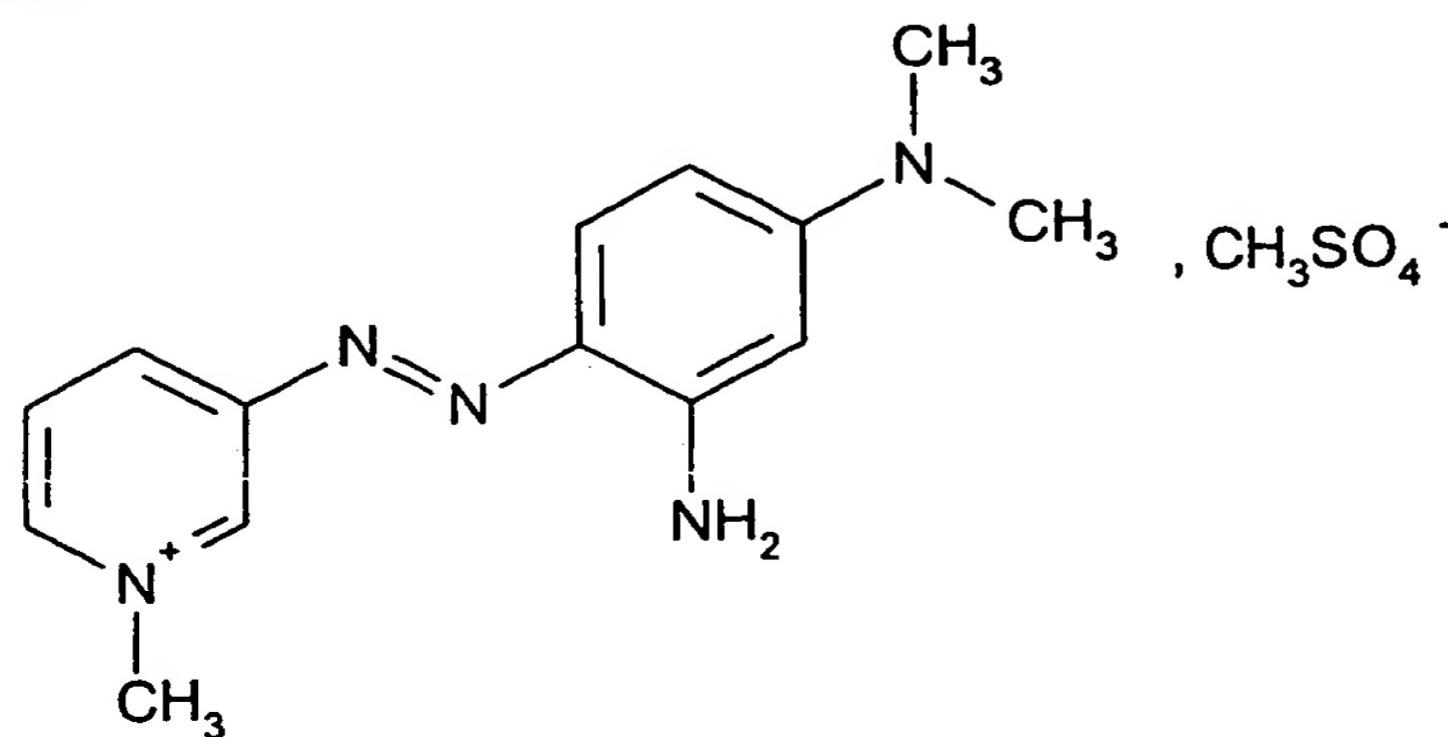


5

- le méthosulfate de diamino-2',4'-méthoxy-5'-benzène-azo-1' : 3-méthyl pyridinium de formule



10 --- le méthosulfate d'amino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



Le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) utilisés selon l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,01 à 5 % en poids environ de ce poids.

5

Parmi les méta-aminophénols de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyloxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-( $\gamma$ -hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, le 3-amino 2-chloro 6-méthyl phénol, le 3-amino 6-chloro phénol, le 3-( $\beta$ -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Le ou les dérivés de méta-aminophénol de formule (II) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

15

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs coupleurs différents des dérivés de méta-aminophénol de formule (II) et/ou un ou plusieurs colorants directs différents des dérivés de 3-amino pyridine de formule (I), notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

20

Parmi les coupleurs pouvant être présents à titre additionnel dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

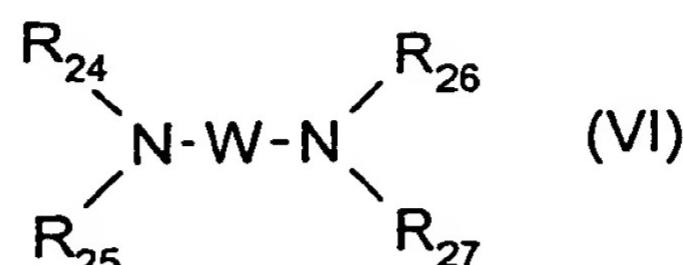
25

30

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

- 5 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.
- 10 Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol.
- 15 Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.
- 20 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 12 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.
- 25 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.
- 30 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et

triéthanolamines, le 2-méthyl 2-amino propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI) suivante :



- 5 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>24</sub>, R<sub>25</sub>, R<sub>26</sub> et R<sub>27</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- 10 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés  
15 complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale conforme à l'invention ne soient pas, ou实质iellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des  
20 formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques,  
25 et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à  
30 l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la

composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

Selon une forme de mise en œuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides, les enzymes telles que les oxydo-réductases à 2 électrons, les peroxydases et les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

5

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que 10 définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en 15 limiter la portée.

## EXEMPLES

EXEMPLES DE TEINTURE COMPARATIFS 1 A 4

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXAMPLE	1	2 (*)	3	4 (*)
Diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde (composé de formule (I))	0,5	0,5	-	-
Ethosulfate d'acétylamino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium (composé de formule (I))	-	-	0,6	0,6
Paraphénylenediamine (base d'oxydation)	0,324	0,324	0,324	0,324
5-amino 2-méthyl phénol (couleur de formule (II))	0,369	-	0,369	-
Méta-aminophénol (couleur)	-	0,327	-	0,327
Support de teinture commun	(**)	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée qsp	100 g	100 g	100 g	100 g

(\*) : Exemple comparatif ne faisant pas partie de l'invention

(\*\*) : Support de teinture commun :

10

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0	g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol à 78 % de matières actives (M.A.)	5,69	g M.A.
- Acide oléique	3,0	g

15

- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN O12 ® par la société AKZO	7,0	g
- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55 % de M.A.	3,0	g M.A.
- Alcool oléique	5,0	g

20

- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0	g
----------------------------------	------	---

	- Propylèneglycol	3,5	g
	- Alcool éthylique	7,0	g
	- Dipropylèneglycol	0,5	g
	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0	g
5	- Métabisulfite de sodium à en solution aqueuse à 35 % de M.A.	0,455	g M.A.
	- Acétate d'ammonium	0,8	g
	- Antioxydant, séquestrant	q.s.	
	- Parfum, conservateur	q.s.	
	- Ammoniaque à 20 % de NH <sub>3</sub>	10,0	g

10

Au moment de l'emploi, on a mélangé chacune des compositions tinctoriales décrites ci-dessus avec une quantité pondérale équivalente de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids) présentant un pH d'environ 3.

15

Chaque mélange résultant présentait un pH d'environ  $10 \pm 0,2$  et a été appliqué pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs permanentés.

20

Les cheveux ont ensuite été rincés à l'eau, lavés avec un shampooing standard, rincés à nouveau puis séchés.

La couleur des mèches a été évaluée avant et après la teinture, dans le système Munsell, au moyen d'un spectrophotomètre CM 2002 MINOLTA ®.

25

Selon la notation Munsell, une couleur est définie par la formule :

HV / C

dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la "Hue" ou nuance (H), la "Value" ou intensité (V) et le "Chroma" ou saturation (C), la barre oblique étant simplement une convention et ne désignant pas un ratio.

30

La montée de la coloration  $\Delta E$  peut être calculée en appliquant l'équation de Nickerson :

$$\Delta E = 0.4C_0dH + 6dV + 3dC$$

telle que décrite par exemple dans "Journal of the Optical Society of America", vol.34, N°. 9, Sept 1944, pages 550-570.

- 5 Dans cette équation,  $\Delta E$  représente la différence de couleur entre deux mèches, (dans le cas présent la montée de la coloration),  $dH$ ,  $dV$ , et  $dC$  représente la variation en valeur absolue des trois paramètres  $H$ ,  $V$ , et  $C$ ,  $C_0$  représentant la saturation de la mèche par rapport à laquelle on veut évaluer la différence de couleur.
- 10 Plus la valeur de  $\Delta E$  est importante, plus la différence de couleur entre les deux mèches est importante, et dans le cas présent, plus la montée de la coloration est importante.

Les résultats figurent dans le tableau ci-après :

15

Exemple	Couleur de la mèche avant teinture	Couleur de la mèche après teinture	Montée de la coloration			
			$dH$	$dV$	$dC$	$\Delta E$
1	3,3 Y 5,8 / 1,6	6,5 R 2,7 / 3,8	16,8	3,1	2,2	36,0
2 (*)	3,3 Y 5,8 / 1,6	1,2 YR 2,4 / 2,1	12,1	3,4	0,5	29,6
3	3,3 Y 5,8 / 1,6	5,1 R 2,5 / 3,0	18,2	3,3	1,4	35,6
4 (*)	3,3 Y 5,8 / 1,6	8,7 R 2,2 / 1,5	14,6	3,6	0,1	31,2

(\*) exemple comparatif ne faisant pas partie de l'invention

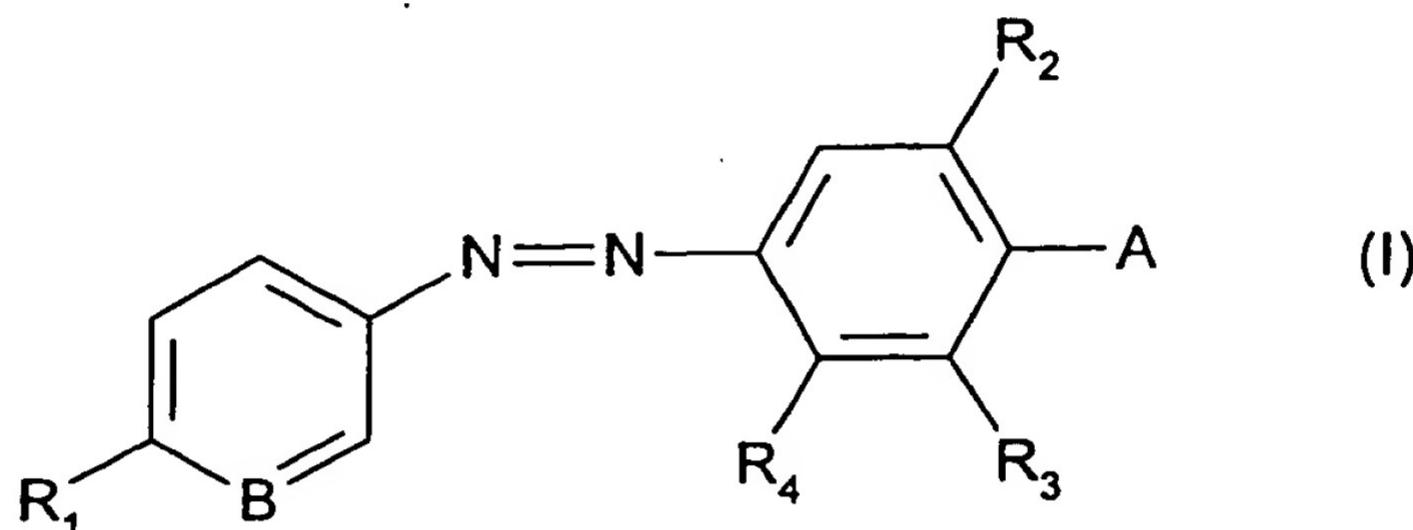
- On constate que les compositions tinctoriales des exemples 1 et 3 conformes à  
20 l'invention, c'est à dire contenant l'association d'un colorant direct de formule (I), d'une base d'oxydation et d'un coupleur de formule (II) conduisent à des colorations plus puissantes que les compositions tinctoriales des exemples 2 et 4 ne faisant pas partie de l'invention dans la mesure où elles contiennent un coupleur de type méta-aminophénol non substitué et telles que décrites par  
25 exemple dans la demande de brevet FR-A-2 285 851.

## REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait  
 5 qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

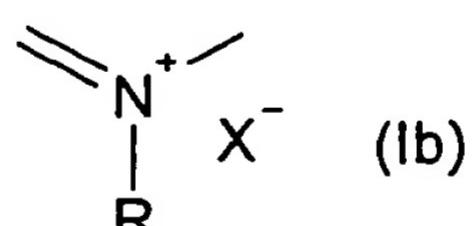
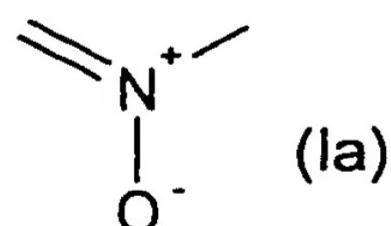
- au moins une base d'oxydation,
- à titre de colorant direct, au moins un dérivé de 3-amino pyridine choisi parmi les composés de formule (I) suivante :

10



dans laquelle :

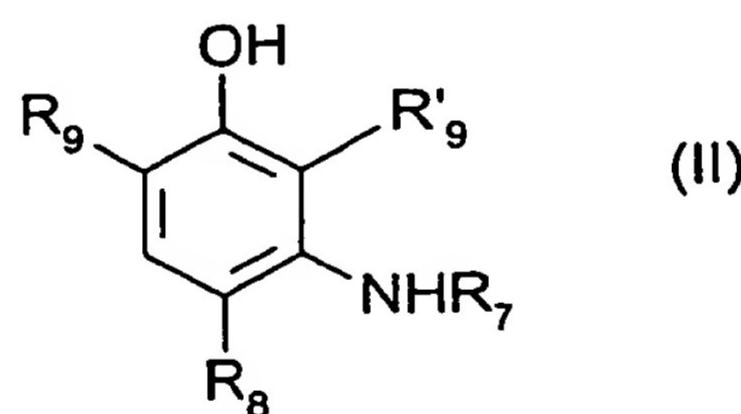
- 15 - B représente un groupement de formules (Ia) ou (Ib) suivantes :



- R représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

- 20 - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le chlore, le brome ou le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le chlore, le brome ou le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, nitro, amino ou acyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino ;
- 25

- R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène ou bien R<sub>4</sub> et R<sub>3</sub> forment un cycle insaturé à 6 chaînons portant un substituant hydroxyle chélaté avec un des atomes d'azote de la double liaison azoïque :
- A représente un reste -NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub> dans lequel R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène, 5 un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un cycle phényle ou un radical -CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>Na ;
- X<sup>-</sup> représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi 10 un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate, et
- au moins un coupleur choisi parmi les dérivés de méta-aminophénol de formule 15 (II) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



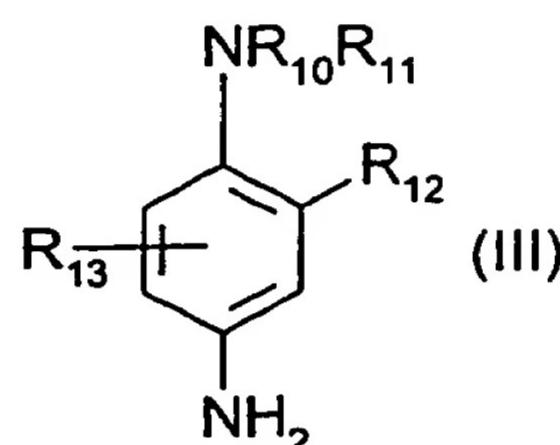
dans laquelle :

- R<sub>7</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ou monoaminoalkyle en 20 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- R<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,
- R<sub>9</sub> et R'<sub>9</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou 25 polyhydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ; étant entendu qu'au moins un des radicaux R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R'<sub>9</sub> est différent d'un atome d'hydrogène.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylenediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

5

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les paraphénylenediamines sont choisies parmi les composés de formule (III) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans laquelle :

- R<sub>10</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté, phényle ou 15 4'-aminophényle ;

- R<sub>11</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté ;

- R<sub>12</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acétylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mésylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou carbamoylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

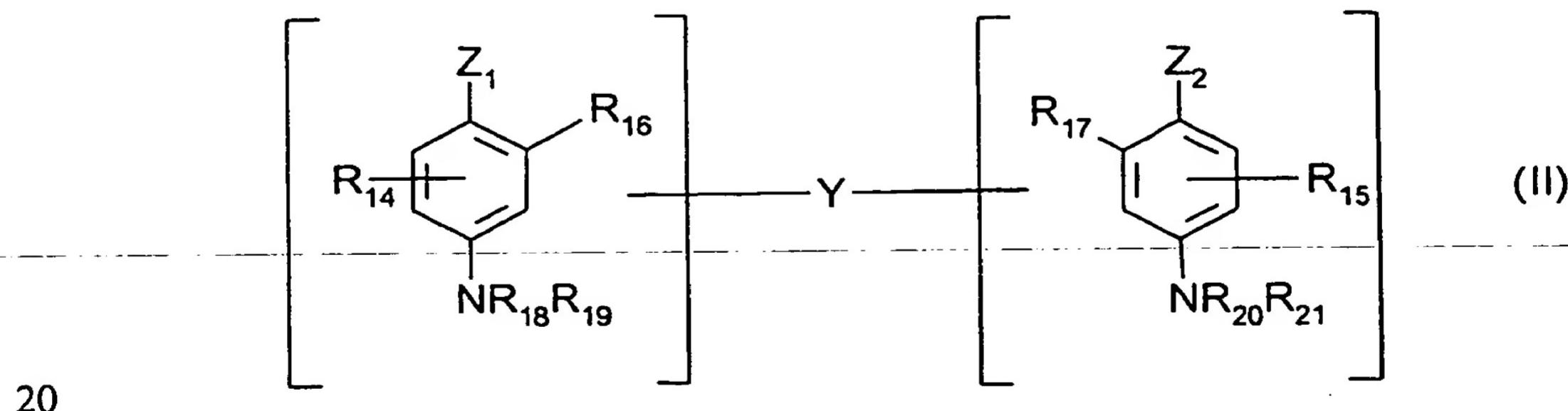
- R<sub>13</sub> représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

25 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les paraphénylenediamine de formule (III) sont choisies parmi la paraphénylenediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylenediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylenediamine, la 2,6-diméthyl

paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 5 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 10 N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényle) paraphénylènediamine, la N-phényle paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, la 15 N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

5. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- Z<sub>1</sub> et Z<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou -NH<sub>2</sub> pouvant être substitué par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou par un bras de liaison Y ;

25 - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que

des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

- R<sub>14</sub> et R<sub>15</sub> représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en

5 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un bras de liaison Y ;

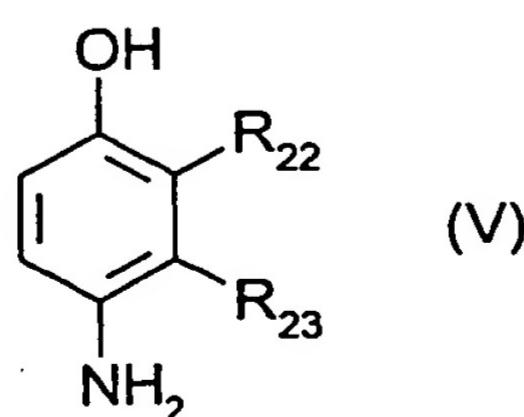
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; étant entendu que les composés de formule (IV) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

10

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les bases doubles de formule (IV) sont choisies parmi le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) téraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) téraméthylène diamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

7. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que para-aminophénols sont choisis parmi les composés de formule (V) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



25

dans laquelle :

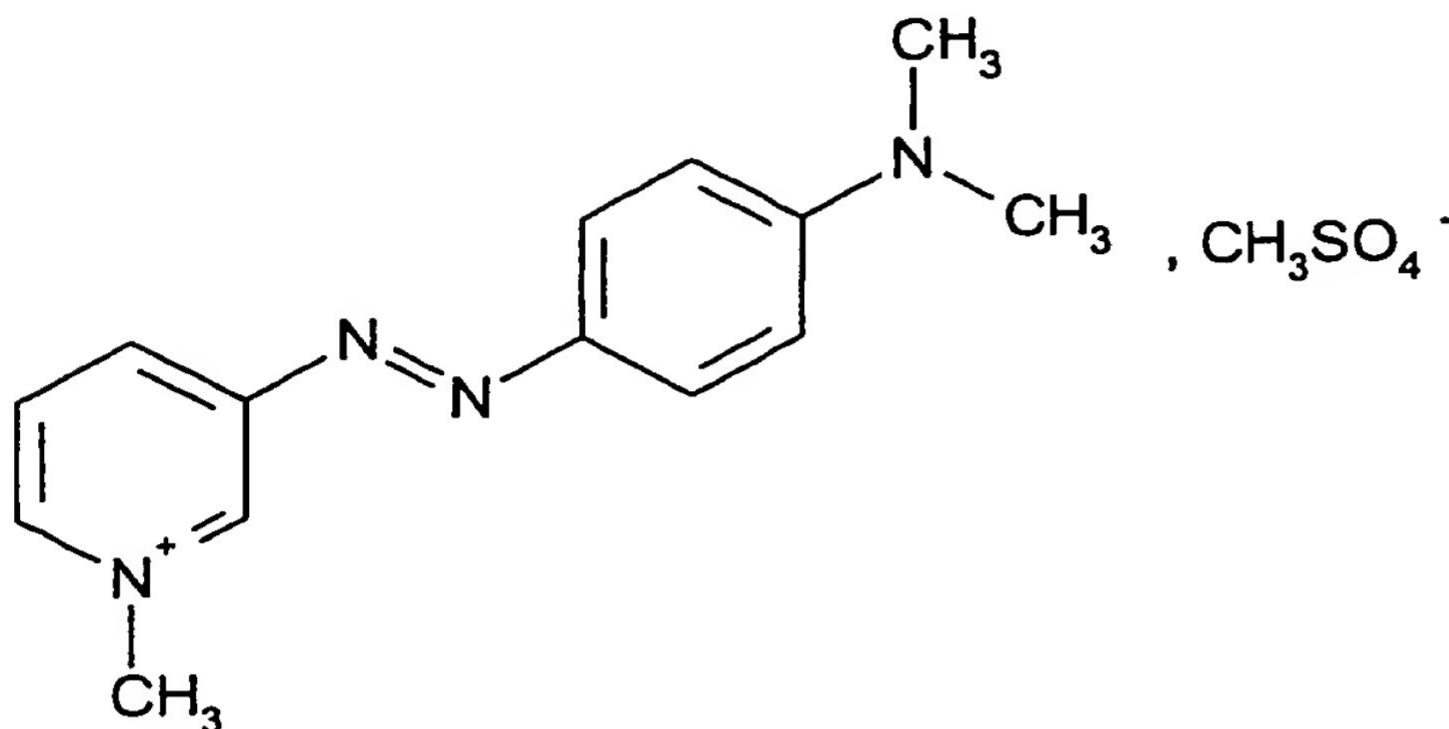
- R<sub>22</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

- R<sub>23</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), étant entendu qu'au moins un des radicaux R<sub>22</sub> et R<sub>23</sub> représente un atome d'hydrogène.

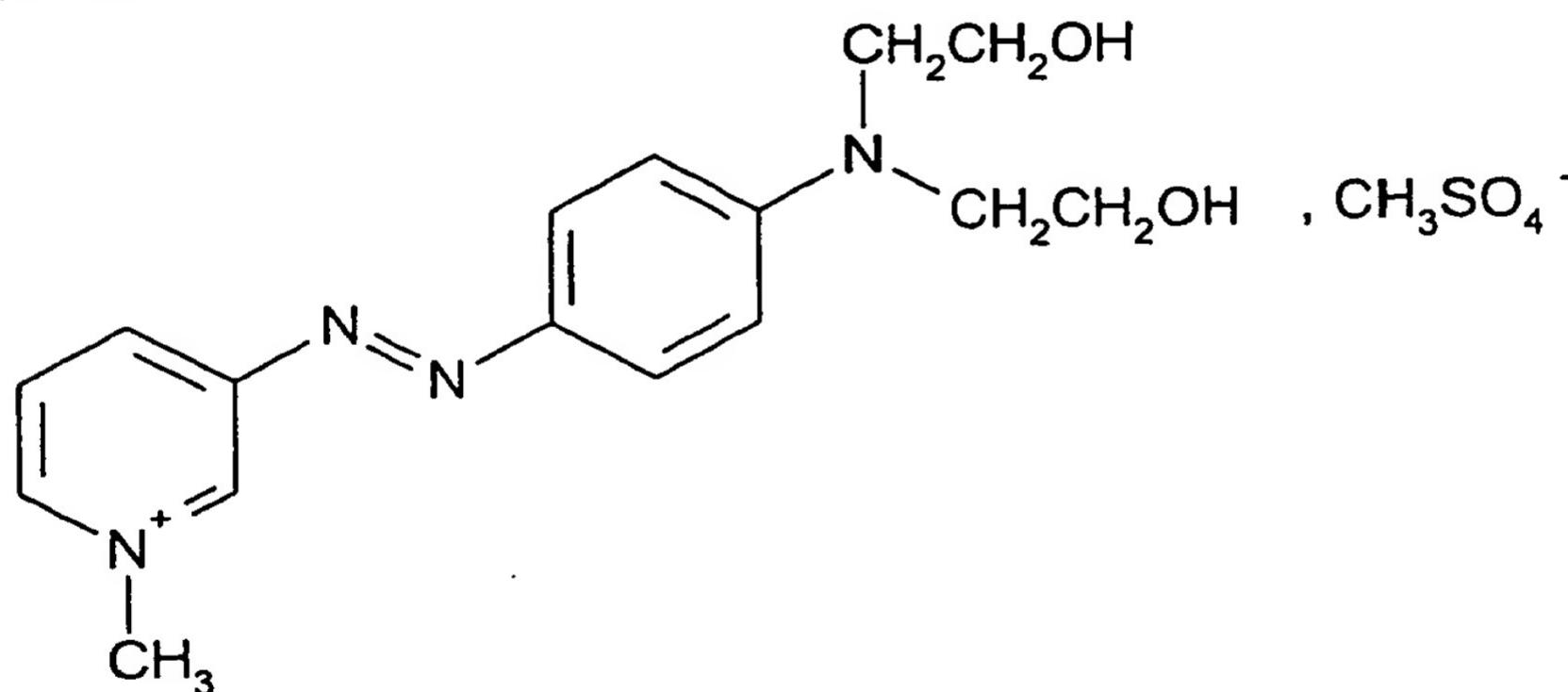
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les paraaminophénols de formule (V) sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15 9. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20 10. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 
- 25 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 30 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) sont choisis parmi :

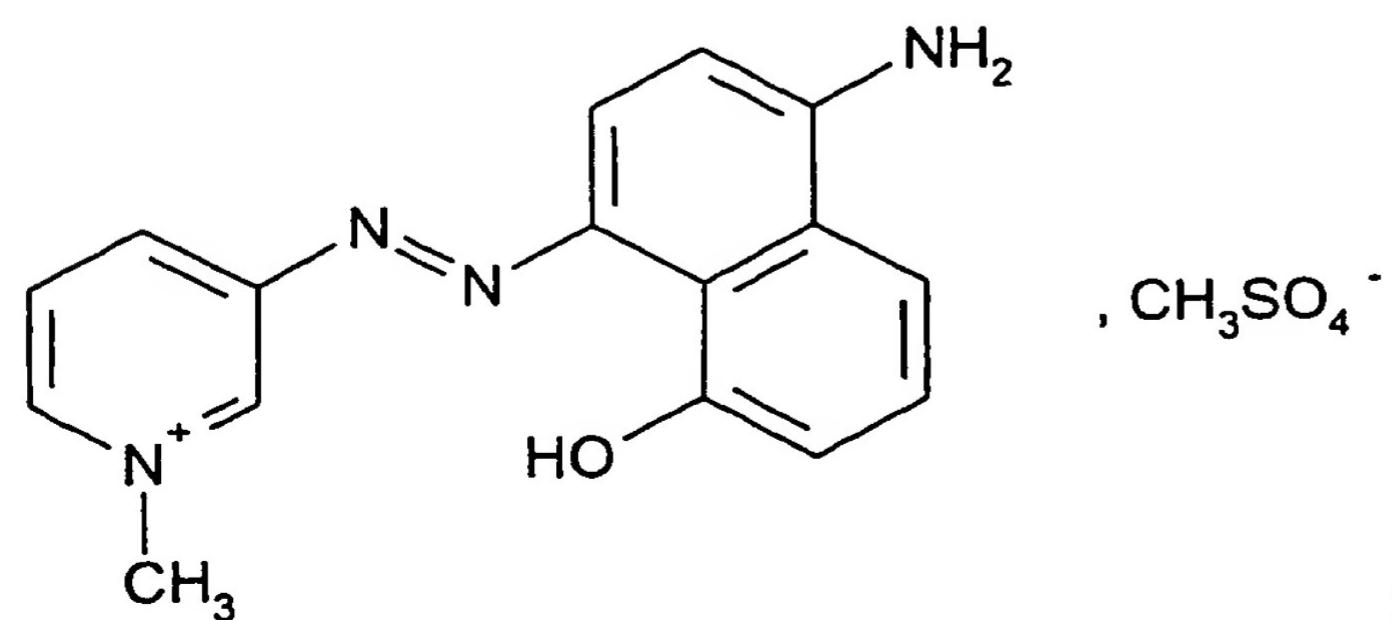
- 5 - le méthosulfate de diméthylamino-4' benzène azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



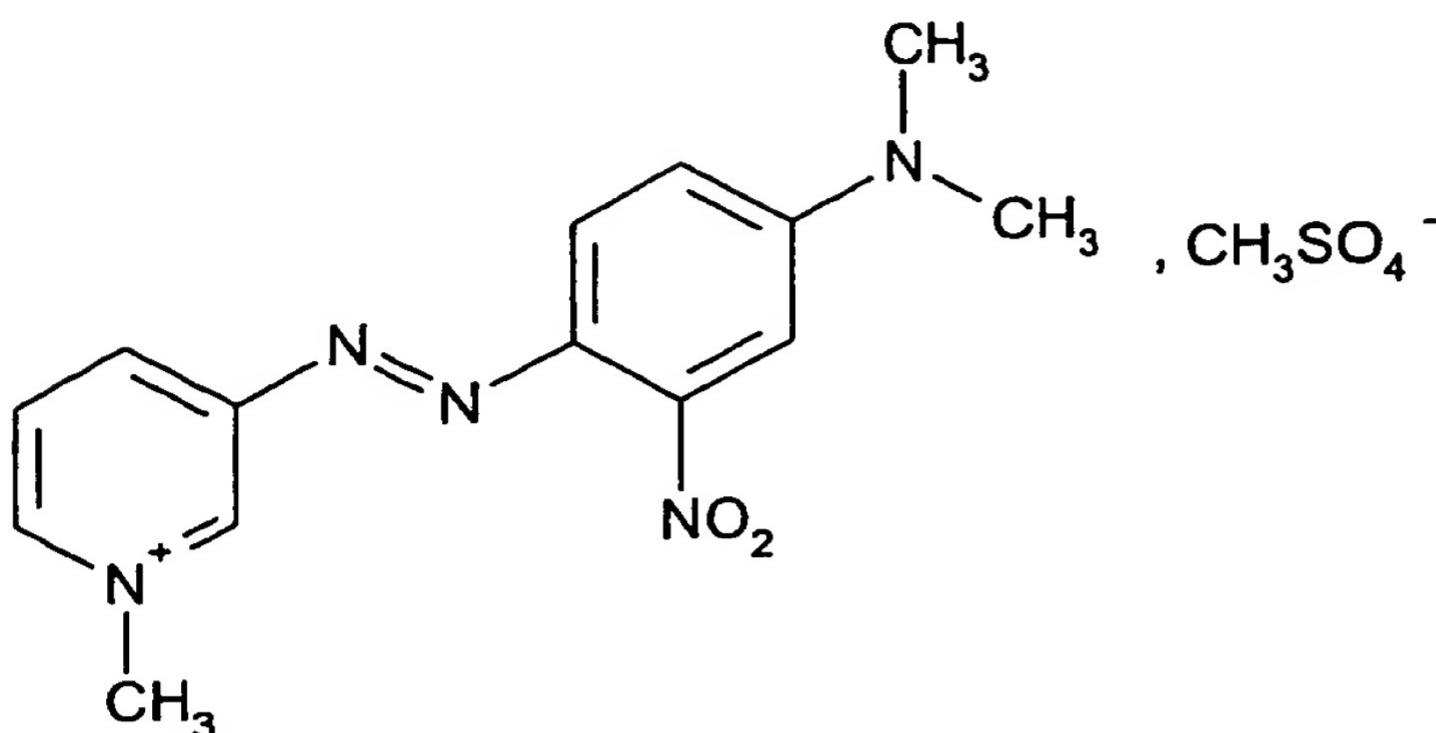
- le méthosulfate de bis-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



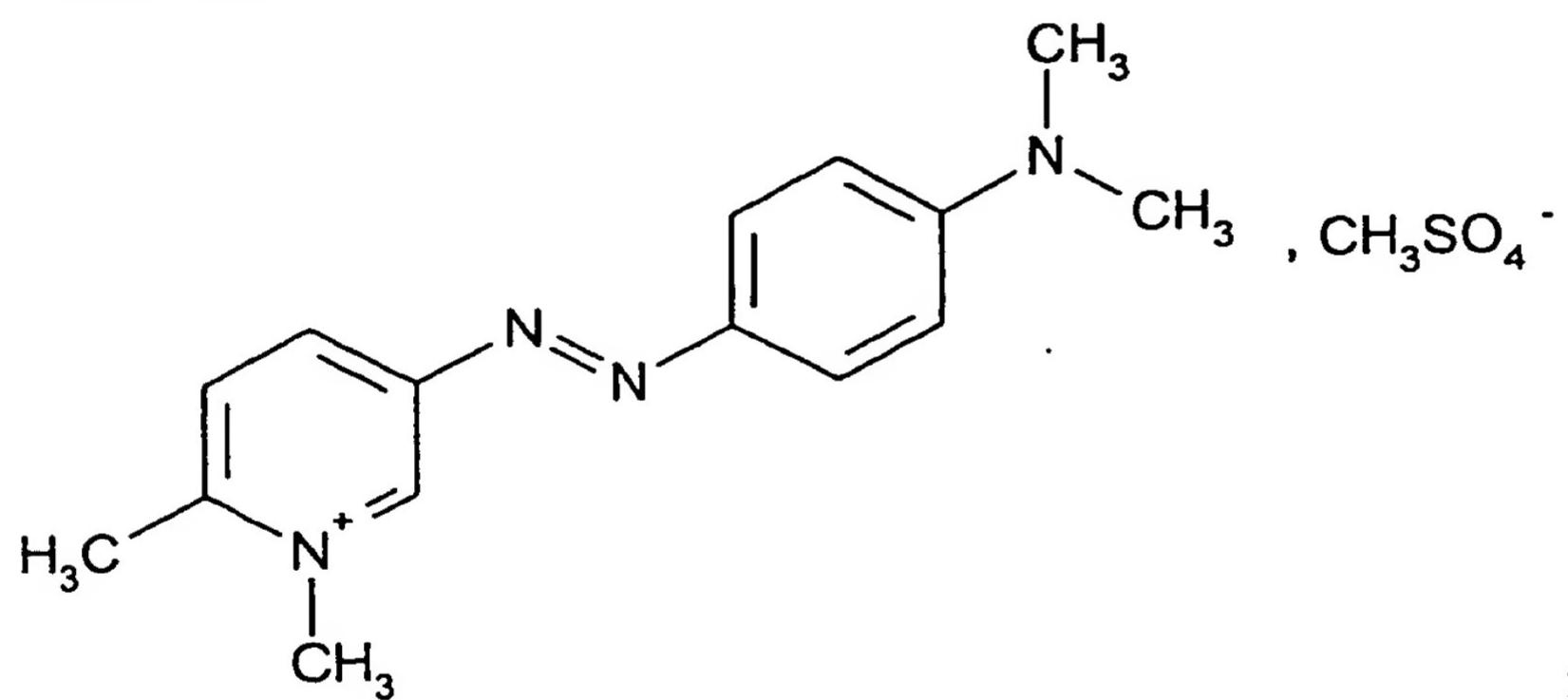
- 10 - le méthosulfate d'amino-4'-hydroxy-8'-naphtalène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



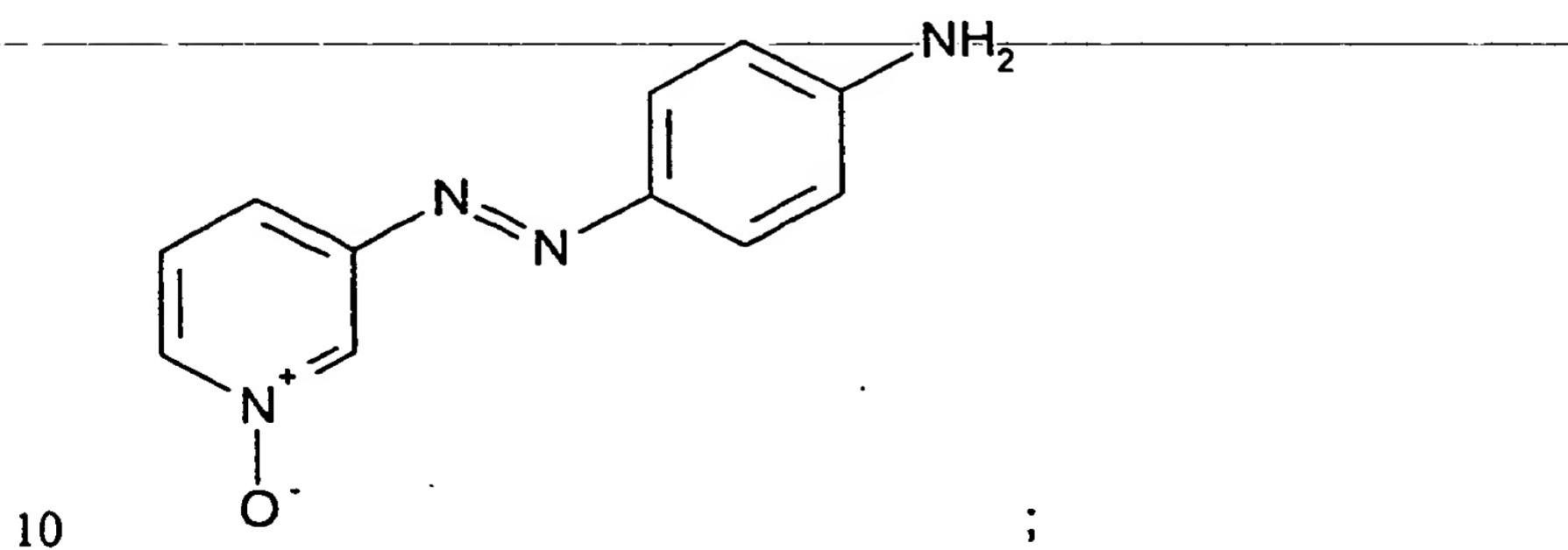
- le méthosulfate de diméthylamino-4'-nitro-2'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



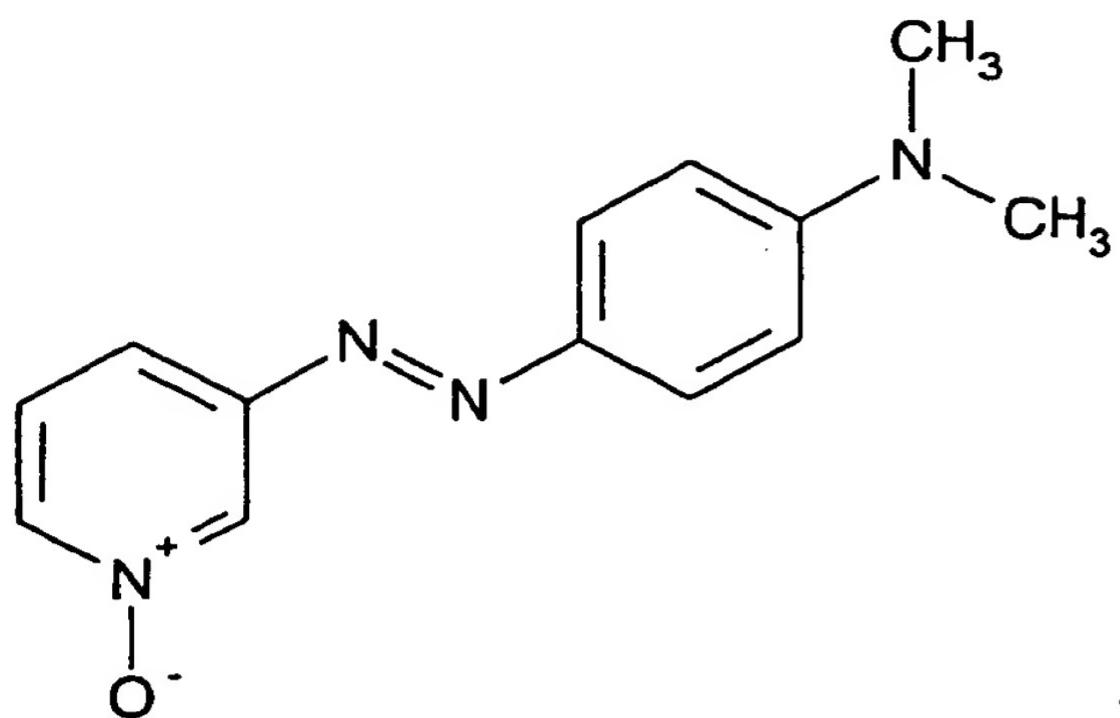
5 - le méthosulfate de diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-diméthyl-1,6-pyridinium de formule :



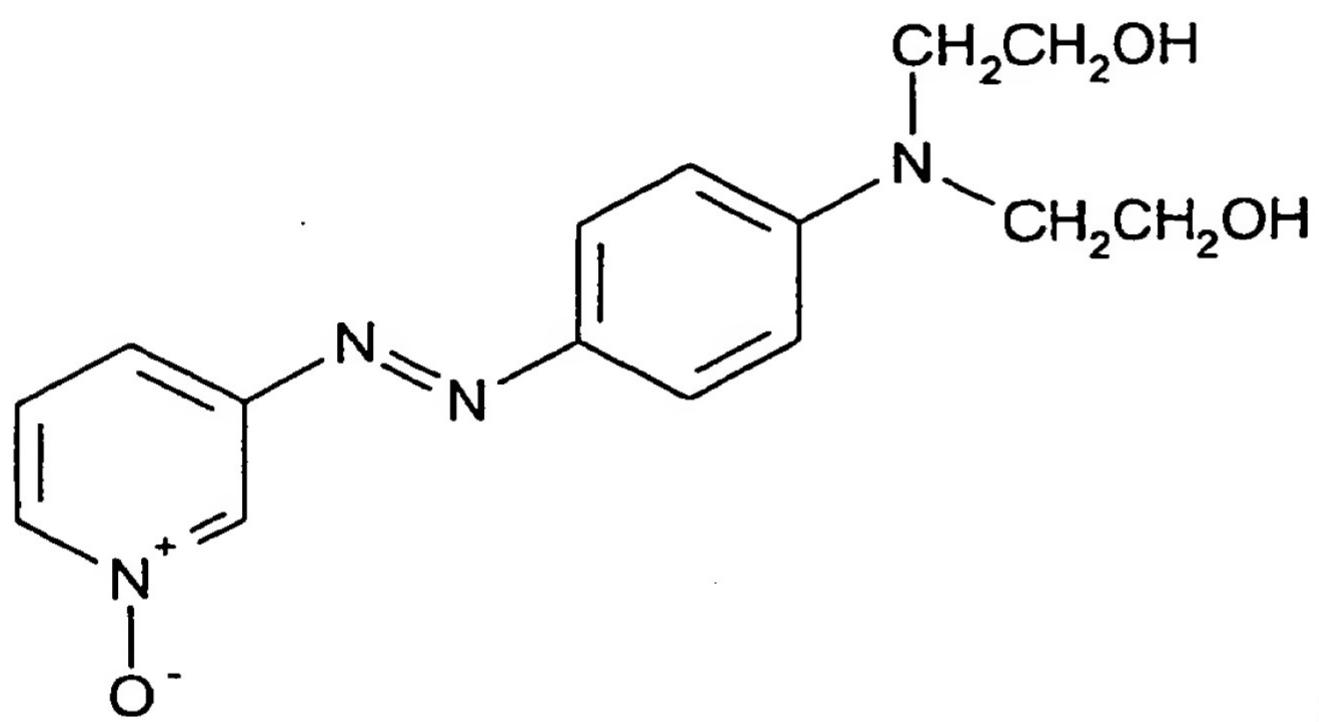
- l'amino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de formule :



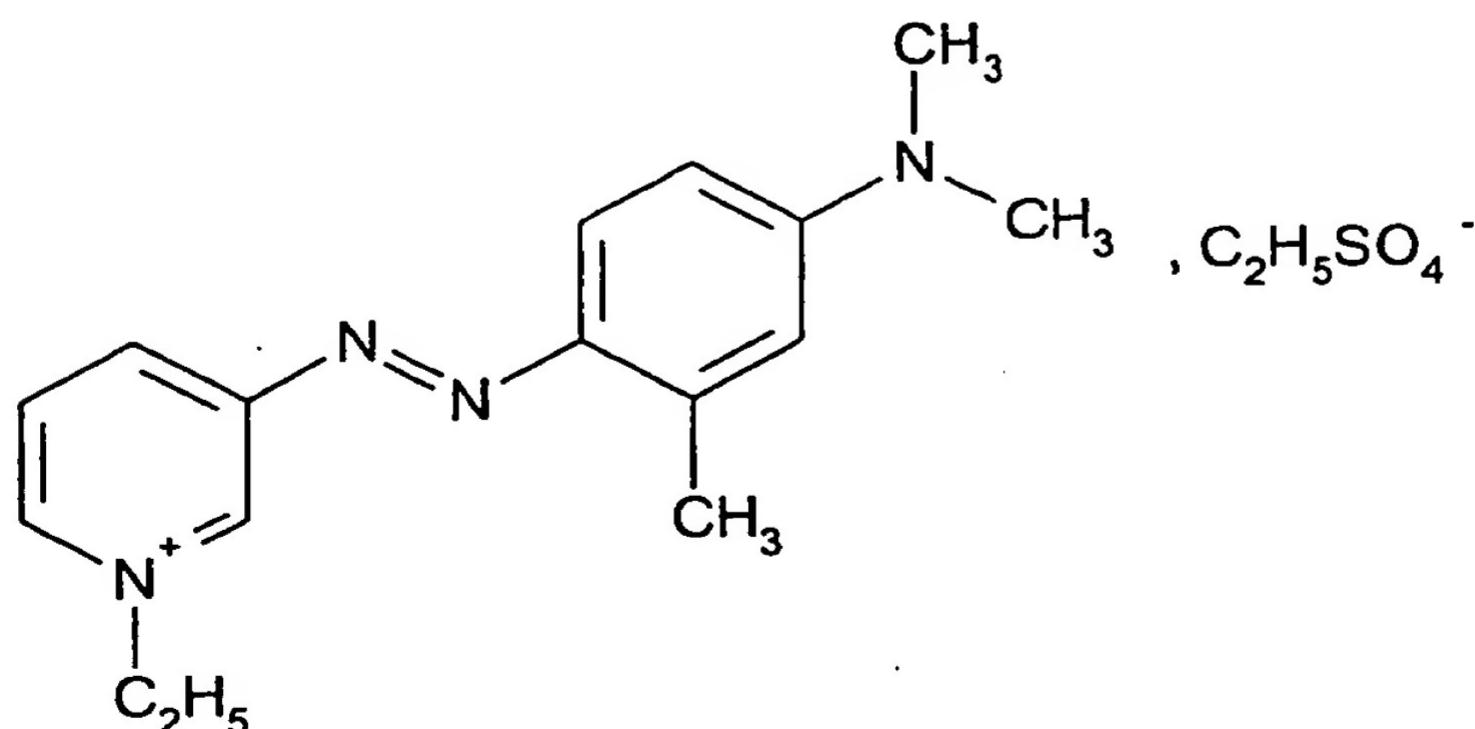
- la diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de formule :



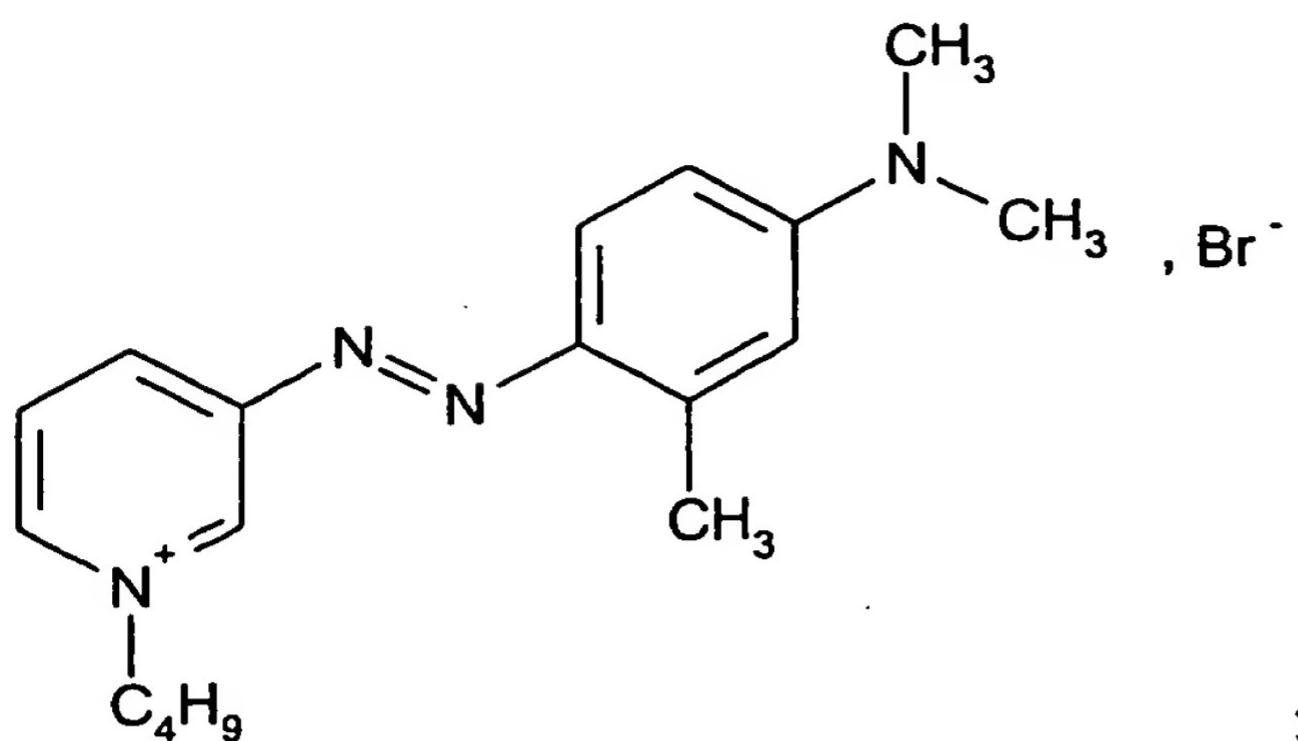
5 - la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de formule :



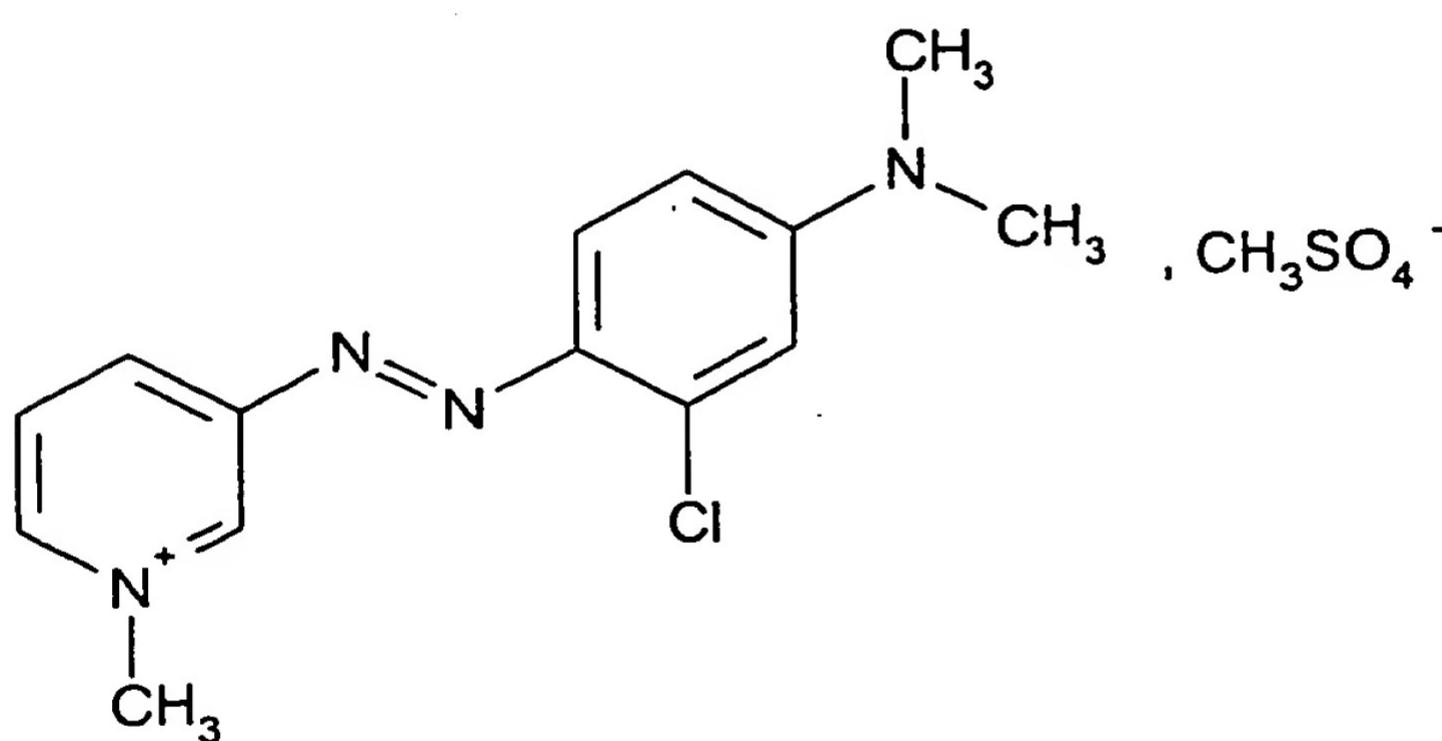
- l'éthosulfate de diméthylamino-4'-méthyl-2'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium de formule :



- le bromure de diméthylamino-4'-méthyl-2'-benzène-azo-1' : 3-butyl-1-pyridinium de formule :

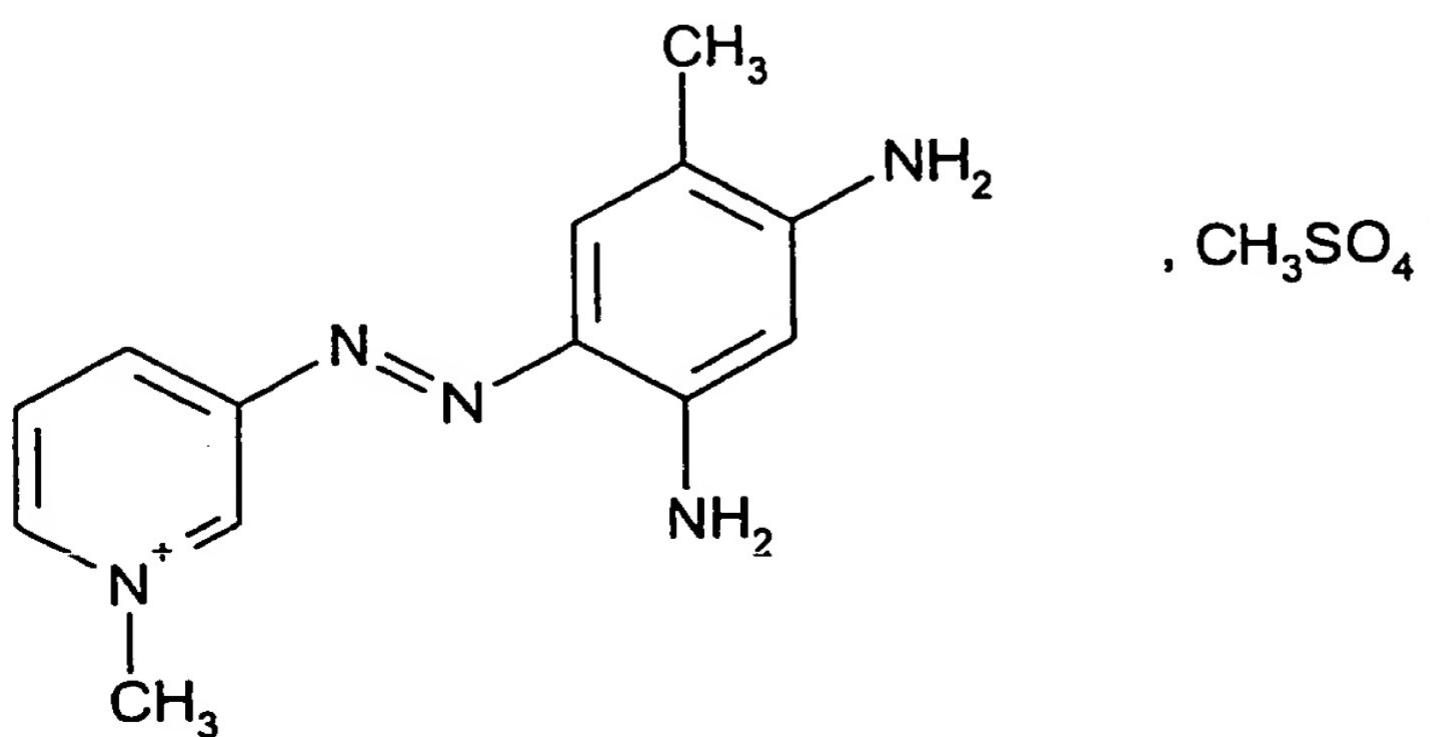


5 - le méthosulfate de diméthylamino-4'-chloro-2'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :

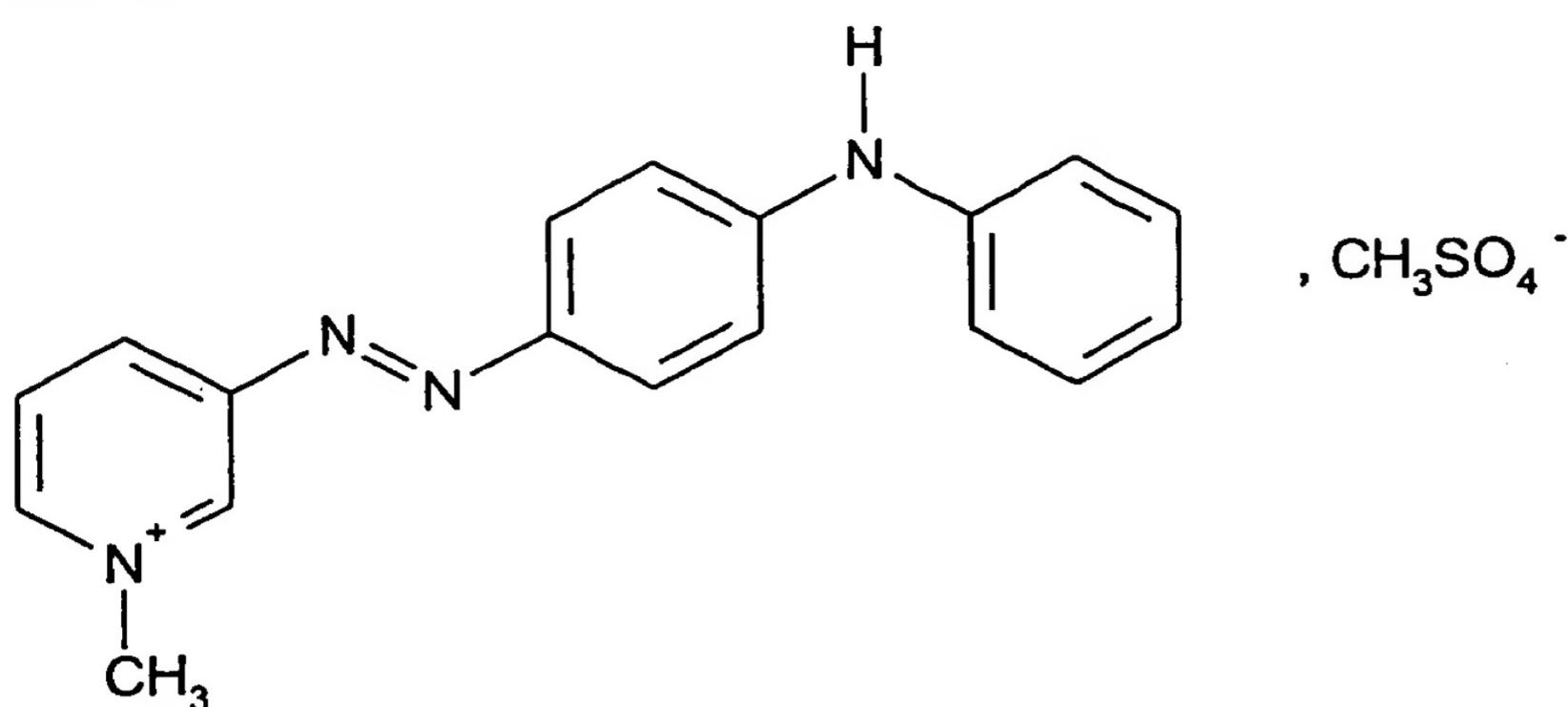


- le méthosulfate de diamino-2',4'-méthyl-5'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1 pyridinium de formule :

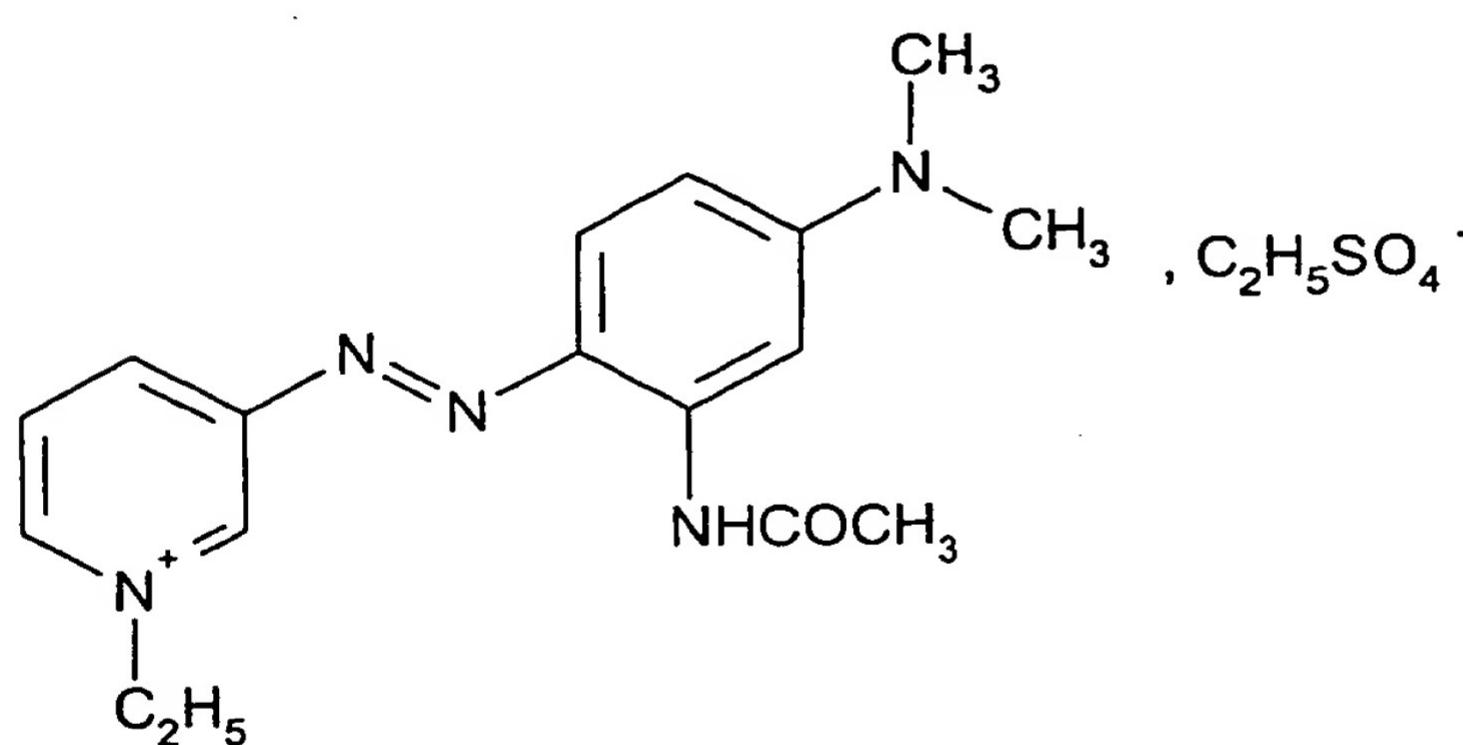
10



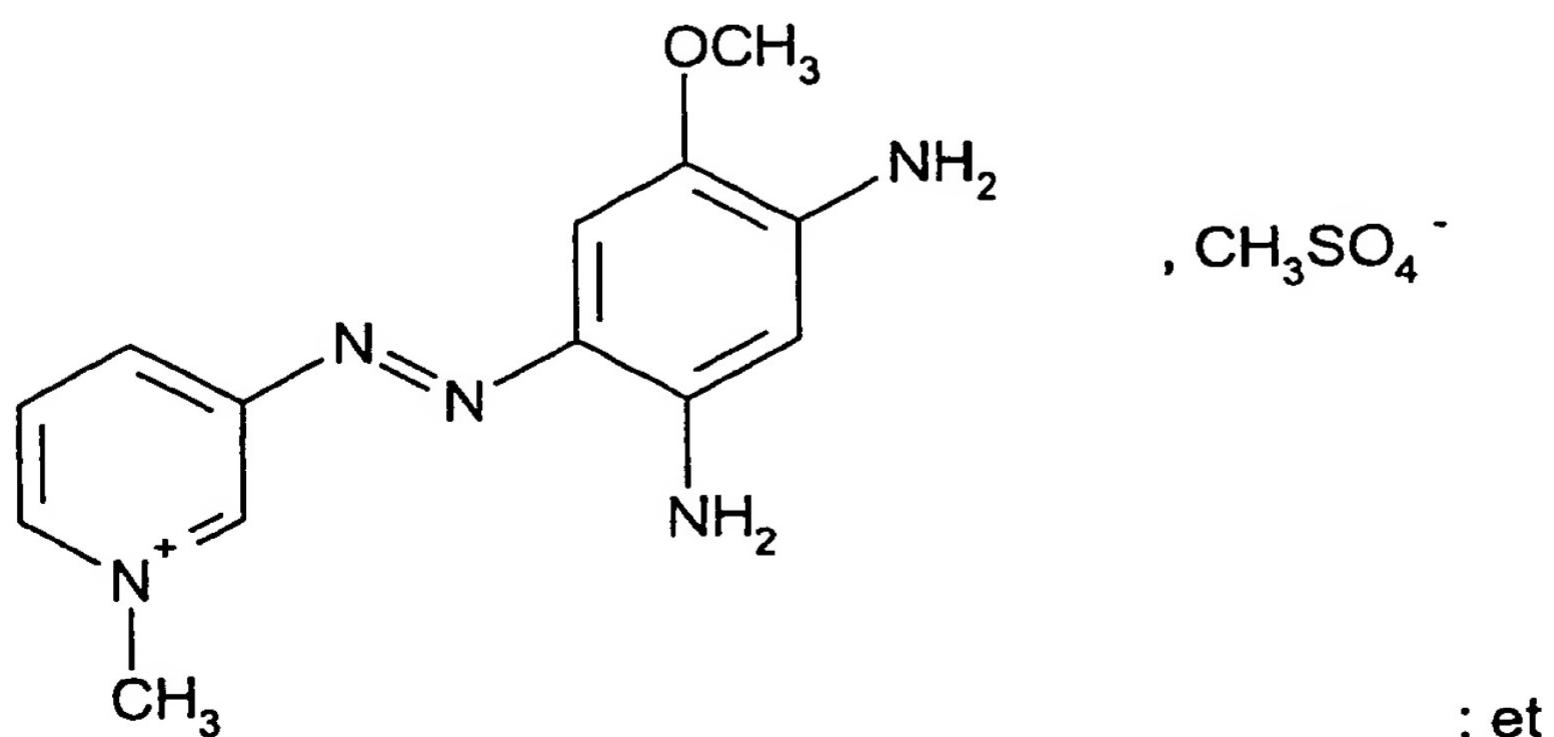
- le méthosulfate de phénylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule



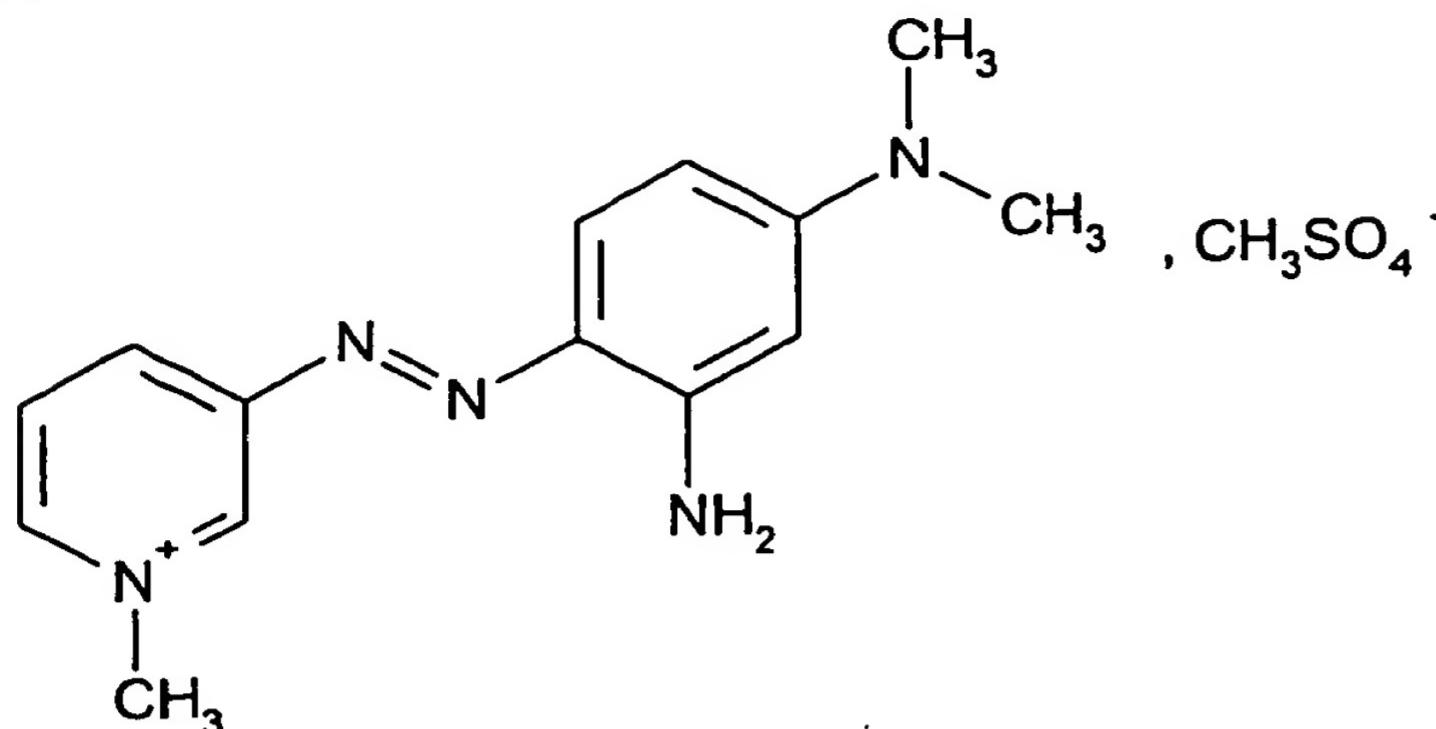
5 - l'éthosulfate d'acétylamino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium de formule :



10 - le méthosulfate de diamino-2',4'-méthoxy-5'-benzène-azo-1' : 3-méthyl pyridinium de formule



- le méthosulfate d'amino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1 pyridinium de formule :



- 5 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) représentent de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 10 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) représentent de 0,01 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 15 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les dérivés de méta-aminophénol de formule (II) sont choisis parmi le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyloxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-( $\gamma$ -hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, le 3-amino 2-chloro 6-méthyl phénol, le 3-amino 6-chloro phénol, le 3-( $\beta$ -aminoéthyl)amino 6-chloro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de méta-aminophénol de formule (II)

représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le ou les  
5 dérivés de méta-aminophénol de formule (II) représentent de 0,005 à 5 % en  
poids du poids total de la composition tinctoriale.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs différents des  
10 dérivés de méta-aminophénol de formule (II) tels que définis à la revendication 1  
et/ou un ou plusieurs colorants directs différents des dérivés de 3-amino pyridine  
de formule (I) tels que définis à la revendication 1.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
15 caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les  
chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les  
acétates.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
20 caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de  
l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 3 et 12.

25  
23. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres  
kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on  
applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à  
l'une quelconque des revendications 1 à 22, et que l'on révèle la couleur à pH  
30 acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment  
de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition  
oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que l'agent oxydant présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, les percarbonates et persulfates, les peracides, et les enzymes.

25. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 22 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

Selon une forme de mise en œuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, les percarbonates et persulfates, les peracides, les enzymes telles que les oxydo-réductases à 2 électrons, les peroxydases et les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.